

**Synthese und Untersuchung
konjugierter metallorganischer Hybridpolymere
durch
ADMET-Polymerisation**

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr. Ing.)

genehmigte
Dissertation

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Holger Weyhardt
aus Offenbach/Main

Referent:	Prof. Dr. H. Plenio
Korreferent:	Prof. Dr. M. Rehahn
Tag der Einreichung:	11.12.2007
Tag der mündlichen Prüfung:	28.01.2008

Darmstadt 2007

D 17

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Plenio in der Zeit von April 2003 bis März 2007 durchgeführt.

Meinen Eltern und meiner Schwester

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Konjugierte Polymere	1
1.2	Organische lichtemittierende Dioden (OLED)	1
1.3	Poly(<i>p</i> -phenylen-vinyl) (PPV)	4
1.3.1	Veränderung der physikalischen Eigenschaften durch chemische Modifikation	4
1.3.2	PPV-Synthesen	6
1.3.2.1	Wessling-Route	6
1.3.2.2	Gilch-Route	7
1.3.2.3	Wittig- und Wittig-Horner-Reaktion	7
1.3.2.4	Heck-Kupplung	8
1.3.2.5	Suzuki-Kupplung	9
1.3.2.6	Ringöffnungsmetathese-Polymerisation (ROMP)	9
1.3.2.7	Acyclische Dien Metathese (ADMET)	10
1.4	Olefin-Metathese	11
1.4.1	Entwicklung der Olefin-Metathese	11
1.4.2	Mechanistische Betrachtung der Grubbs-II-Katalysatoren	14
1.4.3	Neuere Entwicklungen der Ruthenium basierenden Metathese-Katalysatoren	15
1.4.4	Anwendung der Olefin-Metathese	16
1.4.4.1	Ringschlussmetathese (RCM)	16
1.4.4.2	Ringöffnungsmetathese (ROM)	17
1.4.4.3	Ringöffnungsmetathese-Polymerisation (ROMP).	18
1.4.4.4	Kreuzmetathese (CM)	18
1.4.4.5	Acyclische Dien Metathese (ADMET)	19
1.5	Konjugierte metallorganische Hybridpolymere	22
1.5.1	Anwendungen der konjugierten metallorganischen Hybridpolymere	22
1.5.2	Konjugierte Polyferrocene	24

2	Aufgabenstellung	29
3	Ergebnisse	32
3.1	Katalysatoren	32
3.1.1	Synthese der symmetrischen Grubbs-II-Katalysatoren 2 und 3	32
3.1.2	Synthese des Hoveyda-Katalysators 8, sowie Versuche zur Synthese des Hoveyda-Katalysators 22	34
3.1.3	Versuch zur Synthese des unsymmetrischen Grubbs-II-Katalysators (SIMes-Me-G-II) 23	36
3.1.4	Synthese der unsymmetrischen Grubbs-II-Katalysatoren (IMes-Me-G-II) 41 und (IMes- <i>i</i> Pr-G-II) 42	40
3.2	Versuche zur Optimierung des Reaktionsprotokolls der ADMET-Polymerisation	44
3.2.1	Synthese und Charakterisierung von Poly[2,5-di(2-ethylhexyl)- <i>p</i> -phenylen-vinyl] 49	44
3.2.1.1	Allgemeine Vorbetrachtungen zur Monomersynthese	44
3.2.1.2	Synthese des Monomers 1,4-Di(2-ethylhexyl)- 2,5-divinylbenzol 19	46
3.2.1.3	Allgemeine Vorbetrachtungen zur Durchführung der Versuche zur Optimierung des Reaktionsprotokolls der ADMET- Polymerisation	52
3.2.1.4	Untersuchungen zur ADMET-Polymerisation von 1,4-Di(2-ethylhexyl)-2,5-divinylbenzol 19	54
3.2.1.5	Untersuchung der katalytischen Aktivität der Katalysatoren IMes-G-II 3 und IMes- <i>i</i> Pr-G-II 43	61
3.2.1.6	Strukturuntersuchung des Polymers Poly[2,5-di(2-ethylhexyl)- <i>p</i> -phenylen-vinyl] 49 durch NMR-Spektroskopie	65
3.2.2	Synthese und Charakterisierung von Poly[2,5-di(2-ethylhexyloxy)- <i>p</i> -phenylen-vinyl] 56	69
3.2.2.1	Synthese des Monomers 1,4-Di(2-ethylhexyloxy)- 2,5-divinylbenzol 20	70
3.2.2.2	Untersuchungen zur ADMET-Polymerisation von 1,4-Di(2-ethylhexyloxy)-2,5-divinylbenzol 20	74

3.2.2.3	Strukturuntersuchung des Polymers Poly[2,5-di(2-ethylhexyloxy)- <i>p</i> -phenylen-vinylen] 56 durch NMR-Spektroskopie	77
3.2.3	Synthese und Charakterisierung von Poly[9,9-di(2-ethylhexyl)- fluorenyl-2,7-vinylen] 60	81
3.2.3.1	Synthese des Monomers 9,9-Di(2-ethylhexyl)- 2,7-divinylfluoren 21	82
3.2.3.2	Untersuchungen zur ADMET-Polymerisation von 9,9-Di(2-ethylhexyl)-2,7-divinylfluoren 21	84
3.2.4	Vergleich der optischen Eigenschaften der Polymere 49 , 56 und 60	87
3.3	Synthese und Charakterisierung eines Ferrocen-Fluorenylvinyl- Copolymers	92
3.3.1	Allgemeine Vorüberlegungen zur Synthese eines geeigneten Ferrocen-Comonomers	93
3.3.1.1	Synthese des Comonomers 1,1'-Di(4-vinylphenyl)-ferrocen 63	95
3.3.1.2	Synthese des Comonomers 1,1',2,2'-Tetramethyl-4,4'- di(4-vinylphenyl)-ferrocen 69	98
3.3.2	Synthese des Ferrocen-Fluorenylvinyl-Copolymers 70 durch ADMET-Polymerisation	104
3.3.3	Untersuchungen zur Schaltbarkeit der Fluoreszenz des Ferrocen- Fluorenylvinyl-Copolymers 70	107
3.4	Versuche zur Synthese eines Poly[ferrocenylen-1,3-vinylen]s	114
3.4.1	Retrosynthetische Vorüberlegungen zur Monomersynthese	114
3.4.2	Synthese eines 1,3-Diisopropenylferrocens unter Verwendung eines 1,3-substituierten Cyclopentadienids	118
3.4.2.1	Synthese des 2-Isopropenyl-6,6-dimethylfulvens 72	118
3.4.2.2	Vorüberlegungen zur Synthese des Monomers 1,3-Diisopropenyl-1',2',3',4',5'-pentamethyl-ferrocen 77	120
3.4.2.3	Synthese von [Cp*Fe(NCMe) ₃]PF ₆ 75 als Cp*Fe-Transferreagenz	120
3.4.2.4	Versuche zur Synthese des Monomers 1,3-Diisopropenyl- 1',2',3',4',5'-pentamethyl-ferrocen 77 mit [Cp*Fe(NCMe) ₃]PF ₆ 75 als Cp*Fe-Transferreagenz	121
3.4.2.5	Synthese von Cp*Fe(TMEDA)Cl 76 als Cp*Fe-Transferreagenz	123

3.4.2.6	Synthese des Monomers 1,3-Diisopropenyl-1',2',3',4',5'-pentamethyl-ferrocen 77 mit Cp*Fe(TMEDA)Cl 76 als Cp*Fe-Transferreagenz	124
3.4.2.7	Versuche zur ADMET-Polymerisation von 1,3-Diisopropenyl-1',2',3',4',5'-pentamethyl-ferrocen 77	125
3.4.3	Versuche zur Synthese eines 1,3-Divinylferrocens unter Verwendung einer <i>ortho</i> -dirigierenden Gruppe	127
3.4.3.1	Retrosynthetische Vorüberlegungen	127
3.4.3.2	Versuche zur Synthese eines 1,3-Divinylferrocens unter Verwendung einer Methylether-Funktion als <i>ortho</i> -dirigierende Gruppe	129
3.4.3.3	Versuche zur Synthese eines 1,3-Divinylferrocens unter Verwendung einer Dimethylaminomethyl-Funktion als <i>ortho</i> -dirigierende Gruppe	137
3.4.3.4	Versuche zur Synthese eines 1,3-Divinylferrocens unter Verwendung einer Acetal-Funktion als <i>ortho</i> -dirigierende Gruppe	145
4	Zusammenfassung	151
5	Experimentelles	155
5.1	Allgemeine Vorbemerkungen	155
5.2	Synthesen	157
5.2.1	Ligandensynthesen	157
5.2.1.1	Synthese von 1-Mesityl-imidazol 38	157
5.2.1.2	Synthese von 1-Mesityl-3-methyl-imidazolium Iodid (IMes-Me·HI) 39	157
5.2.1.3	Synthese von 1-Isopropyl-3-Mesityl-imidazolium Iodid (IMes- <i>i</i> Pr·HI) 40	158
5.2.2	Komplexsynthesen	159
5.2.2.1	Synthese von 1-Mesityl-3-methyl-4,5-dihydroimidazol-2-yliden-Silberchlorid (SIMes-Me·AgCl) 36	159
5.2.2.2	Versuch zur Synthese des Grubbs-II-Katalysators (SIMes-Me-G-II) 23 aus 35	159

5.2.2.3	Versuch zur Synthese des Grubbs-II-Katalysators (SIMes-Me-G-II) 23 aus 36	160
5.2.2.4	Synthese des Grubbs-II-Katalysators (IMes-Me-G-II) 41	160
5.2.2.5	Synthese des Grubbs-II-Katalysators (IMes- <i>i</i> Pr-G-II) 42	161
5.2.2.6	Versuch zur Synthese des Grela-Katalysators (IMes-Gr) 22	162
5.2.3	Monomersynthesen	163
5.2.3.1	Synthese von 1,4-Di(2-ethylhexyl)benzol 44	163
5.2.3.2	Synthese von 1,4-Dibrom-2,5-di(2-ethylhexyl)benzol 45	164
5.2.3.3	Synthese von 2,5-Di(2-ethylhexyl)terephthalnitril 46	164
5.2.3.4	Synthese von 2,5-Di(2-ethylhexyl)benzol-1,4-dicarbaldehyd 47 aus 45	165
5.2.3.5	Synthese von 2,5-Di(2-ethylhexyl)benzol-1,4-dicarbaldehyd 47 aus 46	166
5.2.3.6	Synthese von 2,5-Di(2-ethylhexyl)benzol-1,4-dicarbaldehyd 47 aus 48	166
5.2.3.7	Synthese von 2,5-Di(2-ethylhexyl)benzol-1,4-dicarbaldehyd- (1,3-propandiol)acetal 48	167
5.2.3.8	Synthese von 1,4-Di(2-ethylhexyl)-2,5-divinylbenzol 19	167
5.2.3.9	Synthese von 2,5-Dibromhydrochinon 51	168
5.2.3.10	Synthese von 1,4-Dibrom-2,5-di(2-ethylhexyloxy)benzol 52	169
5.2.3.11	Synthese von 1,4-Di(2-ethylhexyloxy)benzol 55	169
5.2.3.12	Synthese von 2,5-Di(2-ethylhexyloxy)benzol-1,4-dicarbaldehyd 53 aus 52	170
5.2.3.13	Synthese von 2,5-Di(2-ethylhexyloxy)benzol-1,4-dicarbaldehyd 53 aus 55	171
5.2.3.14	Synthese von 2,5-Di(2-ethylhexyloxy)benzol-1,4-dicarbaldehyd 53 aus 54	171
5.2.3.15	Synthese von 2,5-Di(2-ethylhexyloxy)benzol- 1,4-dicarbaldehyd-(1,3-propandiol)acetal 54	172
5.2.3.16	Synthese von 1,4-Di(2-ethylhexyloxy)-2,5-divinylbenzol 20	173
5.2.3.17	Synthese von 2,7-Dibrom-9,9-di(2-ethylhexyl)fluoren 58	173
5.2.3.18	Synthese von 9,9-Di(2-ethylhexyl)fluoren-2,7-dicarbaldehyd 59	174
5.2.3.19	Synthese von 9,9-Di(2-ethylhexyl)-2,7-divinylfluoren 21	175
5.2.3.20	Synthese von Ferrocen-1,1'-diboronsäure 61	176

5.2.3.21	Synthese von 1,1'-Di(4-formylphenyl)-ferrocen 62	176
5.2.3.22	Synthese von 1,1'-Di(4-vinylphenyl)-ferrocen 63	177
5.2.3.23	Synthese von 3,4-Dimethyl-1-(4-bromphenyl)- 1,3-cyclopentadien 65	178
5.2.3.24	Synthese von 1,1',2,2'-Tetramethyl-4,4'-di(4-bromphenyl)- ferrocen 66	178
5.2.3.25	Synthese von 1,1',2,2'-Tetramethyl-4,4'-di(4-cyanophenyl)- ferrocen 67	179
5.2.3.26	Synthese von 1,1',2,2'-Tetramethyl-4,4'-di(4-formylphenyl)- ferrocen 68 aus 67	180
5.2.3.27	Synthese von 1,1',2,2'-Tetramethyl-4,4'-di(4-formylphenyl)- ferrocen 68 aus 66	180
5.2.3.28	Synthese von 1,1',2,2'-Tetramethyl-4,4'-di(4-vinylphenyl)- ferrocen 69	181
5.2.3.29	Synthese von 2-Isopropenyl-6,6-dimethylfulven 72	181
5.2.3.30	Synthese von Kalium-1,3-Diisopropenyl-cyclopentadienid 73	182
5.2.3.31	Synthese von [Cp*Fe(NCMe) ₃]PF ₆ 75	183
5.2.3.32	Synthese von Cp*Fe(TMEDA)Cl 76	183
5.2.3.33	Versuch zur Synthese von 1,3-Diisopropenyl-1',2',3',4',5'- pentamethyl-ferrocen 77 mit 75	183
5.2.3.34	Synthese von 1,3-Diisopropenyl-1',2',3',4',5'-pentamethyl- ferrocen 77 mit 76	184
5.2.3.35	Synthese von N,N-Dimethylaminomethylferrocen 78	185
5.2.3.36	Synthese von N,N-Dimethylaminomethylferrocen-Methiodid 79	185
5.2.3.37	Synthese von Ferrocenylmethyl-(2-ethylhexyl)-ether 80	186
5.2.3.38	Synthese von Ferrocenylmethyl-heptyl-ether 81	187
5.2.3.39	Synthese von 4-Oct-1-ynyl-phenol 83	187
5.2.3.40	Synthese von 4-Octylphenol 84	188
5.2.3.41	Synthese von Ferrocenylmethyl-(p-octylphenyl)-ether 85	188
5.2.3.42	Versuche zur Synthese von 1-Iod,2-(2-ethylhexyloxymethyl)- ferrocen	189
5.2.3.43	Versuche zur Synthese von 1-Iod,2-(heptyloxymethyl)-ferrocen	190
5.2.3.44	Versuche zur Synthese von 1-Iod,2-(p-octylphenyloxymethyl)- ferrocen	190

5.2.3.45	Synthese von 1-Iod,2-dimethylaminomethyl-ferrocen 86	191
5.2.3.46	Synthese von 1-Triethylsilylethynyl,2-dimethylaminomethyl-ferrocen 87	192
5.2.3.47	Synthese von 1-Triethylsilylethynyl,2-dimethylaminomethyl,3-iod-ferrocen 88	192
5.2.3.48	Synthese von 1,3-Di(triethylsilylethynyl),2-dimethylaminomethyl-ferrocen 89	193
5.2.3.49	Synthese von 1,3-Diethynyl,2-dimethylaminomethyl-ferrocen 90	194
5.2.3.50	Synthese von 1,3-Diethynyl,2-dimethylaminomethyl-ferrocen-Methiodid 91	194
5.2.3.51	Synthese von 1,3-Di(triethylsilylethynyl),2-dimethylaminomethyl-ferrocen-Methiodid 92	195
5.2.3.52	Versuch zur Synthese von 1,3-Divinyl,2-dimethylaminomethyl-ferrocen	195
5.2.3.53	Versuch zur Synthese von 1,3-Diethynyl,2-(2-ethylhexyloxymethyl)-ferrocen	196
5.2.3.54	Versuch zur Synthese von 1,3-Di(triethylsilylethynyl),2-(2-ethylhexyloxy-methyl)-ferrocen	196
5.2.3.55	Synthese von Ferrocencarboxyaldehyd 93	197
5.2.3.56	Synthese von 5-Butyl-2-ferrocenyl-5-ethyl-[1,3]dioxan 94	198
5.2.3.57	Synthese von 5-Butyl-2-(2-iod-ferrocenyl)-5-ethyl-[1,3]dioxan 95	198
5.2.3.58	Synthese von 5-Butyl-2-(2-triethylsilylethynyl-ferrocenyl)-5-ethyl-[1,3]dioxan 96	199
5.2.3.59	Synthese von 5-Butyl-2-(2-triethylsilylethynyl,5-iod-ferrocenyl)-5-ethyl-[1,3]dioxan 97	200
5.2.3.60	Synthese von 5-Butyl-2-[2,5-di(triethylsilylethynyl)-ferrocenyl]-5-ethyl-[1,3]dioxan 98	201
5.2.3.61	Synthese von 5-Butyl-2-(2,5-diethynyl-ferrocenyl)-5-ethyl-[1,3]dioxan 99	202
5.2.3.62	Versuch zur Synthese von 5-Butyl-2-(2,5-divinyl-ferrocenyl)-5-ethyl-[1,3]dioxan	202
5.2.4	ADMET-Polymerisationen	204

5.2.4.1	Beschreibung eines typischen Ansatzes am Beispiel der Synthese von Poly[2,5-di(2-ethylhexyl)- <i>p</i> -phenylen-vinylen] 49	204
5.2.4.1.1	Poly[2,5-di(2-ethylhexyl)- <i>p</i> -phenylen-vinylen] 49	205
5.2.4.1.2	Poly[2,5-di(2-ethylhexyloxy)- <i>p</i> -phenylen-vinylen] 56	205
5.2.4.1.3	Poly[9,9-di(2-ethylhexyl)-fluorenyl-2,7-vinylen] 60	206
5.2.4.2	Synthese des Ferrocen-Fluorenylvinylen-Copolymers 70	206
5.2.4.3	Versuche zur ADMET-Polymerisation von 1,3-Diisopropenyl- 1',2',3',4',5'-pentamethyl-ferrocen	207
5.2.5	Versuche zur chemischen Oxidation des Ferrocen- Fluorenylvinylen-Copolymers 70	208
6	Literaturverzeichnis	209
7	GPC-Kurven	218
7.1	GPC-Kurven des Poly[2,5-di(2-ethylhexyl)- <i>p</i> -phenylen-vinylen]s 49	218
7.2	GPC-Kurven des Polymers Poly[2,5-di(2-ethylhexyloxy)- <i>p</i> -phenylen-vinylen] 56	227
7.3	GPC-Kurven des Poly[9,9-di(2-ethylhexyl)-fluorenyl-2,7-vinylen]s 60	228
7.4	GPC-Kurve des Ferrocen-Fluorenylvinylen-Copolymers 70	229
8	Danksagung	230

Verwendete Abkürzungen

acac	Acetylacetonat
Ad	Adamantyl
ADMET	Acyclische Dien Metathese
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
Bn	Benzyl
<i>t</i> -Bu	<i>tert.</i> -Butyl
BuLi	Butyllithium
CM	Kreuzmetathese
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
d	Tag
dba	Dibenzylidenaceton
DC	Dünnschichtchromatografie
DIBAH	Diisobutylaluminumhydrid
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPPF	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene
DPPP	1,3-Bis(diphenylphosphino)propane
Et ₂ O	Diethylether
EtOH	Ethanol
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
h	Stunde
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
Hz	Herz
IMes	1,3-Dimesitylimidazolium
IMes-Me	1-Mesityl,3-methyl-imidazolium
IMes- <i>i</i> Pr	1-Isopropyl,3-mesityl-imidazolium
L	Ligand
LED	lichtemittierende Diode
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital

M_n	Zahlenmittels Molekulargewicht
M_w	Gewichtsmittels Molekulargewicht
Me	Methyl
min.	Minuten
NHC	<i>N</i> -Heterocyclisches-Carben
NMR	Kernmagnetische Resonanz
OLED	organische lichtemittierende Diode
OPPV	Poly[2,5-di(2-ethylhexyloxy)- <i>p</i> -phenylen-vinylen]
P_n	mittlerer Polymerisationsgrad
PCy ₃	Tricyclohexylphosphin
PFluV	Poly[9,9-di(2-ethylhexyl)-fluorenyl-2,7-vinylen]
Ph	Phenyl
PPE	Poly(<i>p</i> -phenylen-ethinylen)
PPP	Poly(<i>p</i> -phenylen)
PPV	Poly(<i>p</i> -phenylen-vinylen)
<i>i</i> Pr	Isopropyl
R	organischer Rest
RCM	Ringschlussmetathese
ROM	Ringöffnungsmetathese
ROMP	Ringöffnungsmetathese-Polymerisation
RT	Raumtemperatur
Sdp.	Siedepunkt
SIMes	1,3-Dimesityl-imidazolinium
SIMes-Me	1-Mesityl,3-methyl-imidazolinium
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TESA	Triethylsilylacetylen
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
THF	Tetrahydrofuran
UV	ultraviolett
Vis	sichtbarer Bereich
λ	Wellenlänge
σ	Leitfähigkeit

1 Einleitung

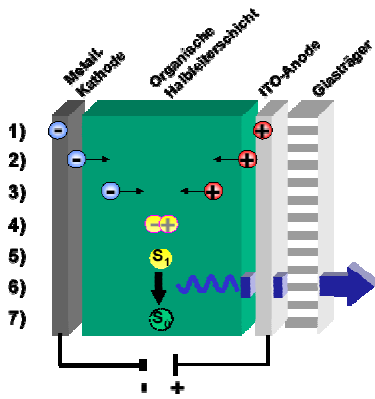
1.1 Konjugierte Polymere

Polymere haben traditionelle Werkstoffe (Metall, Keramik, Holz) aufgrund der Kombination ihrer physikalisch/mechanischen Eigenschaften (geringes Gewicht bei hoher Festigkeit) und der einfachen Verarbeitbarkeit in vielen Bereichen verdrängt. Da herkömmliche Kunststoffe jedoch Isolatoren sind, gab es intensive Bemühungen, die guten Werkstoffeigenschaften der Polymere mit elektrischer Leitfähigkeit zu kombinieren. Eine Klasse von Kunststoffen, die über metallische oder halbleitende Eigenschaften verfügen, sind die konjugierten Polymere. Konjugierte Polymere besitzen entlang des Polymerrückgrats ein delokalisiertes π -Elektronensystem, das entlang der Kette einen Ladungstransport ermöglicht.

So finden organische Halbleiter in vielen Bereichen Verwendung, die traditionell von anorganischen Halbleitern besetzt sind. Es gelang unter anderem, diese Materialien für Feldeffekttransistoren^{1,2}, photovoltaische Zellen^{3,4}, lichtemittierende Dioden (LED)^{5,6}, und als Plastik-Laser⁷ einzusetzen.

1.2 Organische lichtemittierende Dioden (OLED)

Im Jahr 1990 zeigten Friend und Holmes erstmals, dass konjugierte Polymere beim Anlegen einer elektrischen Spannung Licht emittieren können.⁵ Dies führte zu einer explosionsartigen Zunahme der Forschungsaktivitäten. Im Jahr 2006 definierte schließlich das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) die OLED-Forschung als Schlüsseltechnologie und rief gemeinsam mit Partnern aus Universitäten, Forschungsinstituten und der Wirtschaft die OLED-Initiative ins Leben.⁸ Der prinzipielle Aufbau einer OLED ist denkbar einfach. Er ist schematisch in Abbildung 1 dargestellt.



1. Ladungsbereitstellung durch die Elektroden
2. Ladungsinjektion
3. Ladungstransport
4. Bildung eines Elektron-Lochpaares
5. Exciton im S_1 -Zustand
6. Relaxation unter Lichtemission
(erster angeregter Singulettzustand)
7. Ausgangszustand S_0 (Singulett-Grundzustand)

Abbildung 1: Schematischer Aufbau und Funktionsweise einer OLED.

Die Herstellung einer OLED erfolgt, indem auf einem lichtdurchlässigen Träger (z. B. Glas, Polyethylenterephthalat - PET) eine transparente Anode – meist Indium-Zinn-Oxid (ITO) – aufgebracht wird. Als nächstes folgt in der Regel eine Lochleiter-Schicht, die einerseits dazu dient, die Oberflächenrauigkeit des ITO auszugleichen, und andererseits die Injektion von Löchern aus der Anode in die emittierende Polymerschicht zu erleichtern. Danach wird die eigentliche Emitter-Schicht aufgebracht. Dies geschieht durch Spin-coating, Dip-coating oder Inkjet-printing. Abschließend wird die Kathode im Hochvakuum aufgedampft. Dabei finden Metalle mit einer niedrigen Austrittsarbeit (z. B. Ca, Mg, Al) Verwendung, um in die Emitterschicht Elektronen gut injizieren zu können.

Wird nun eine elektrische Spannung an das konjugierte Polymer angelegt, so werden Elektronen in das LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) und Löcher in das HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) des Emittiermaterials injiziert. Dies führt zur Bildung von negativen bzw. positiven Polaronen, die unter dem Einfluss des angelegten elektrischen Feldes aufeinander zuwandern. Bei ihrem Zusammentreffen entsteht zunächst ein Exciton, das beim Übergang in den Grundzustand Licht in der für das jeweilige Material charakteristischen Wellenlänge emittieren kann.⁹

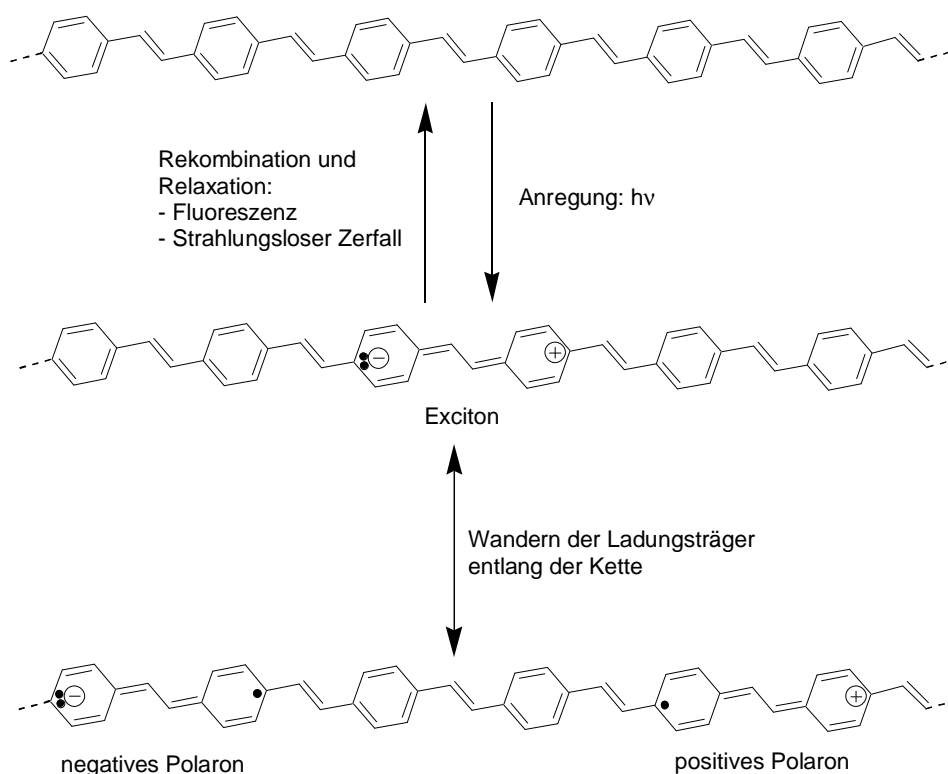


Abbildung 2: Mechanismus der Elektrolumineszenz/Photoleitfähigkeit von PPV.

Wird ein konjugiertes Polymer jedoch optisch und nicht elektrisch angeregt, so findet ein gegenläufiger Prozess statt. Durch die Strahlungsenergie wird ein Exciton gebildet, das unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes zu Ladungsträgern dissoziieren kann. Dies ist der Mechanismus, der der Funktionsweise einer organischen photovoltaischen Zelle zugrunde liegt.¹⁰

Um sich für den Einsatz als Emitterschicht zu eignen, ist die primäre Anforderung an ein Polymer seine gute Verarbeitbarkeit. Dazu gehört in erster Linie die Fähigkeit, homogene und transparente Filme zu bilden. Ferner sind eine möglichst defektfreie Molekülstruktur sowie eine hohe Reinheit des Polymers für die Effizienz und Lebensdauer des OLEDs von entscheidender Bedeutung.

Die Vorteile der organischen Systeme gegenüber den klassischen anorganischen LEDs liegen zum einen darin, dass hier großflächige und auch flexible Strukturen aufgebaut werden können. Auch sind durch Inkjet-printing leicht komplexe Anordnungen darstellbar. Zum anderen sind durch einfache Veränderung der Molekülstruktur die physikalischen Eigenschaften der organischen Halbleiter in weiten Bereichen veränderbar. Dies soll im folgenden Abschnitt am Beispiel des Poly(*p*-phenylen-vinyl)s gezeigt werden.

1.3 Poly(*p*-phenylen-vinyl) (PPV)

1.3.1 Veränderung der physikalischen Eigenschaften durch chemische Modifikation

Unsubstituiertes PPV ist ein ockergelbes, stark grün fluoreszierendes Polymer. Da es unschmelzbar und in allen Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist, ist es schwierig zu verarbeiten.⁵ Um sowohl die elektronischen als auch die Materialeigenschaften des PPVs zu modifizieren, wurde eine Vielzahl unterschiedlich substituierter Derivate synthetisiert.

Am häufigsten wurde dabei das Substitutionsmuster an der Phenyleinheit variiert. Allgemein kann man sagen, dass elektronenziehende Substituenten und solche, die die Planarität des Systems stören, den HOMO-LUMO Abstand vergrößern. Im Gegensatz dazu verringern elektronenschiebende Substituenten die Bandlücke (siehe Tabelle 1).

Ein Ansatz zur Synthese gut löslicher PPVs war das Einführen von flexiblen und langkettigen Alkyl- bzw. Alkoxy-Substituenten an der Phenyleinheit. Die flexiblen Seitenketten begünstigen durch die vielen Konformationsmöglichkeiten entropisch die Lösung des Polymers. Somit konnte das Problem der schlechten Löslichkeit behoben und OLEDs durch einfache lösungsgebundene Verfahren (Spin-coating, etc.) dargestellt werden. Alkoxy-Ketten sind die am häufigsten verwendeten PPV-Löslichkeitsvermittler.

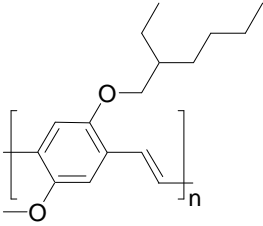
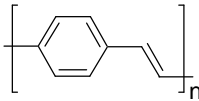
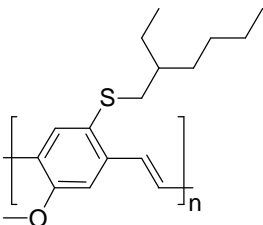
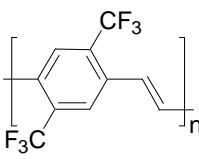
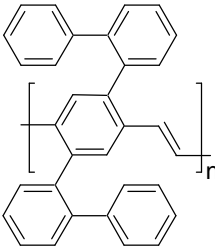
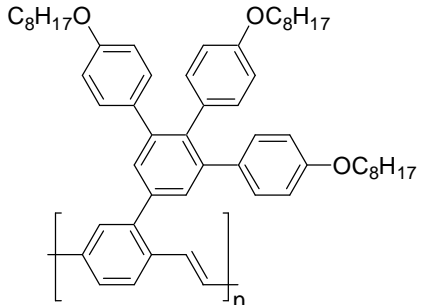
Name und Abkürzung	Molekülstruktur	λ_{max} [nm]
Poly[5-methoxy-2-(2'-ethylhexyloxy)- <i>p</i> -phenylen-vinyl] MEH-PPV ^{11,12}		580
Poly(<i>p</i> -phenylen-vinyl) PPV ¹³		551
Poly[5-methoxy-2-(2'-ethylhexylthio)- <i>p</i> -phenylen-vinyl] MEHT-PPV ¹⁴		528
Poly[2,5-bis(trifluormethyl)- <i>p</i> -phenylen-vinyl] CF3-PPV ¹⁵		489
Poly[2,5-bis(biphenyl)- <i>p</i> -phenylen-vinyl] DP-PPV ¹⁶		488
HP-PPV ¹⁷		452

Tabelle 1: Einfluss der Variation der chemischen Struktur auf λ_{max} -Emission.

1.3.2 PPV-Synthesen

PPV sowie dessen Derivate lassen sich auf zahlreiche Arten darstellen, die alle ihre spezifischen Vor- und Nachteile aufweisen. Im Folgenden werden davon einige näher besprochen.

1.3.2.1 Wessling-Route^{5,18}

Da das unsubstituierte PPV weder löslich noch schmelzbar ist, ist man bei dessen Synthese auf die Darstellung eines löslichen Precursor-Polymers angewiesen.

Bei der Wessling-Route wird zunächst das Monomer – ein 1,4-Bis-(tetrahydrothiophen-sulfonium)benzol-Derivat – in Gegenwart von Alkalihydroxiden polymerisiert. Dabei erhält man ein Polyelektrolyt, der sich sehr gut in polaren Lösungsmitteln verarbeiten lässt. Durch thermische Eliminierung von Tetrahydrothiophen und HCl aus dem Precursor-Polymer bildet sich schließlich das PPV.

Nachteilig sind die durch unvollständige Eliminierung bedingten Konjugationsfehlstellen, sowie das Verbleiben von Eliminierungsprodukten im Polymer.

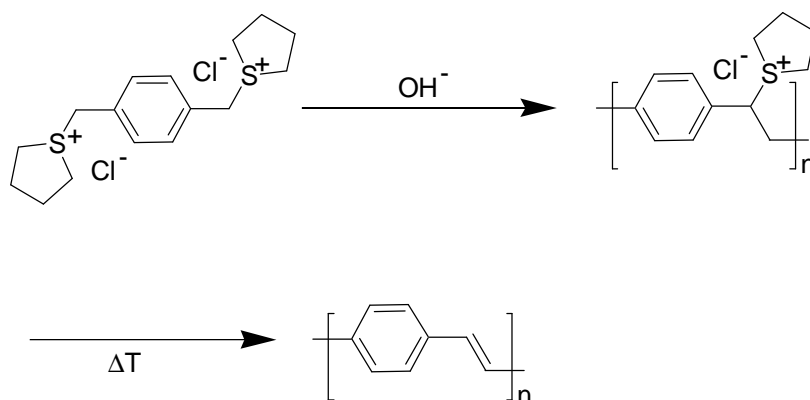


Abbildung 3: Wessling-Route zur Darstellung von PPV.

1.3.2.2 Gilch-Route¹⁹

Bei der Gilch-Route wird als Monomer ein 1,4-Bis-(chlormethyl)benzol-Derivat verwendet. Durch Umsetzen mit einem Überschuss an starker Base zur Eliminierung von HCl erhält man direkt das gewünschte PPV-Derivat. Mit dieser Methode lassen sich leicht PPVs mit sehr hohem Polymerisationsgrad darstellen.

Da es sich bei der Gilch-Route wie bei der Wessling-Route um eine Eliminierungs-Reaktion handelt, ergeben sich hier prinzipiell die gleichen Probleme.

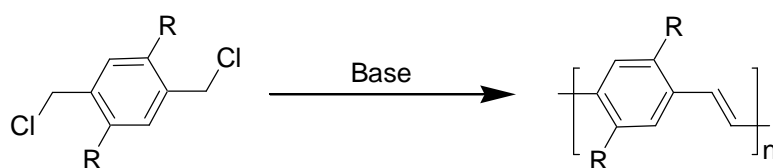


Abbildung 4: Gilch-Route zur Darstellung von PPV-Derivaten.

1.3.2.3 Wittig- und Wittig-Horner-Reaktion^{20,21}

Die Poly-Wittig-Reaktion war die erste Syntheseroute über die das unsubstituierte PPV dargestellt wurde. Die auf diesem Weg dargestellten Polymere enthalten jedoch einen erheblichen Anteil an *cis*-Doppelbindungen. Die Poly-Wittig-Horner-Reaktion dagegen führt zu PPVs, die fast ausschließlich *trans*-verknüpft sind. Ferner lassen sich durch die Verwendung unterschiedlich substituierter Monomere leicht streng alternierende Copolymere darstellen. Allerdings ist die Abtrennung der Nebenprodukte vom entstandenen Polymer schwierig.

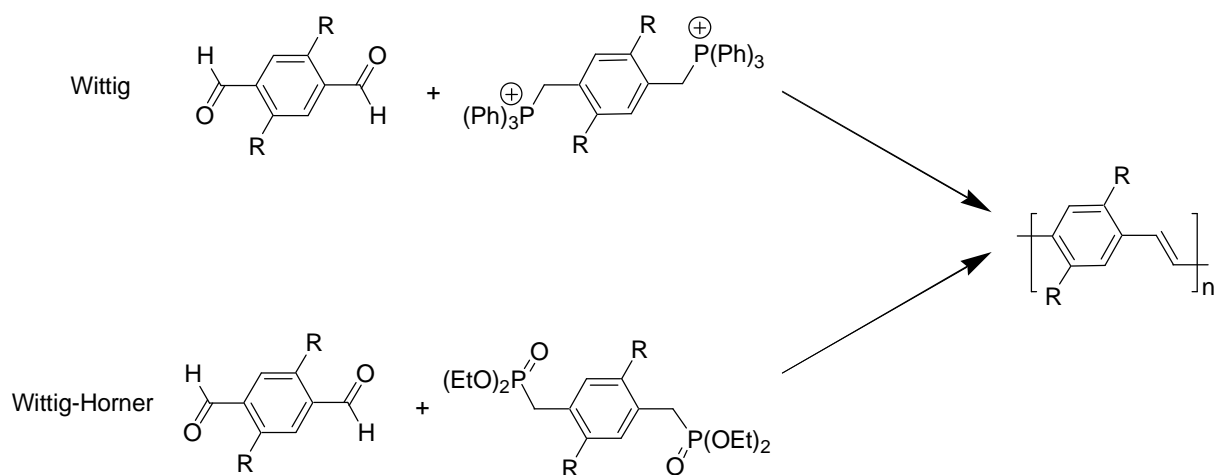


Abbildung 5: Wittig- und Wittig-Horner-Reaktion zur Darstellung von PPV-Derivaten.

1.3.2.4 Heck-Kupplung^{22,23,24}

Bei der Heck-Kupplung handelt es sich um eine Palladium-katalysierte Reaktion, die die C-C-Bindungsknüpfung zwischen Olefinen und Arylhalogeniden ermöglicht. Mit dieser Methode lassen sich ebenso wie bei der Poly-Wittig-Horner-Reaktion leicht Copolymere darstellen. Allerdings ist die Heck-Reaktion nicht regioselektiv, so dass das gebildete PPV außer der erwünschten *trans*-Konfiguration der Vinyleinheiten auch in erheblichem Maße *cis*- und 1,1-Verknüpfungen aufweist.

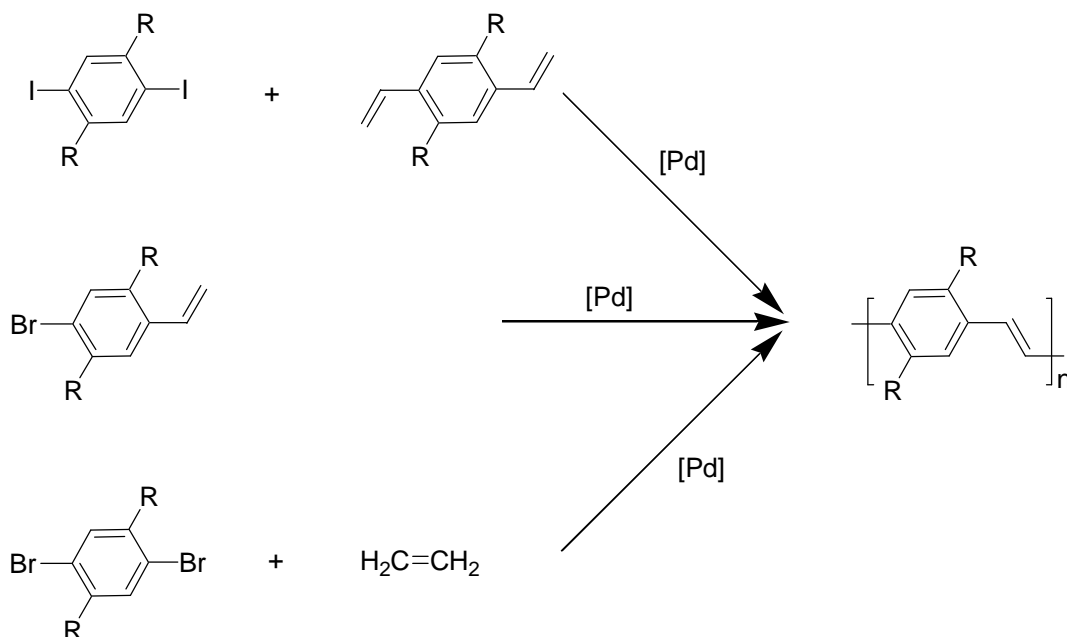


Abbildung 6: Heck-Kupplung zur Darstellung von PPV-Derivaten.

1.3.2.5 Suzuki-Kupplung²⁵

Die Suzuki-Kupplung ist eine weitere Palladium-katalysierte Reaktion, die zur PPV Synthese verwendet werden kann. Dabei werden 1,4-Aryldiboronsäuren mit 1,2-*trans*-Dibromethylen umgesetzt, wobei man das erwünschte all-*trans*-Produkt erhält. Nachteilig ist allerdings, dass hierbei ein geringer Anteil der Phenyl-Gruppen als Bisphenylen-Einheiten verknüpft werden.

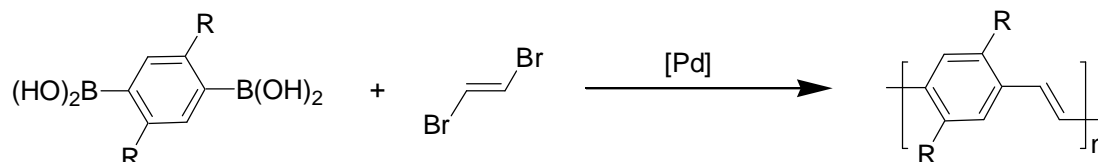


Abbildung 7: Suzuki-Kupplung zur Darstellung von PPV-Derivaten.

1.3.2.6 Ringöffnungsmetathese-Polymerisation (ROMP)^{26,27}

Die ROMP eröffnet als lebende Polymerisation die Möglichkeit, das Molekulargewicht genau zu steuern (die Reaktion wird im Einzelnen in Abschnitt **1.4.4.3** erläutert).

Bei der PPV-Synthese, ausgehend von [2,2]Paracyclophan-1,9-dien, ist der Polymerisationsgrad durch die schlechte Löslichkeit des Produktes jedoch stark begrenzt. Auch liegen die Vinylgruppen des Polymers sowohl in *cis*- (unveränderte Einheiten) als auch in *trans*-Konfiguration vor.

Eine andere Möglichkeit stellt die ROMP eines Bicyclodien-Derivates zu einem gut löslichen Precursor-Polymer dar, das anschließend durch thermische Eliminierung in PPV überführt werden kann. Allerdings sind auch hier die Vinylgruppen teilweise *cis*-verknüpft.

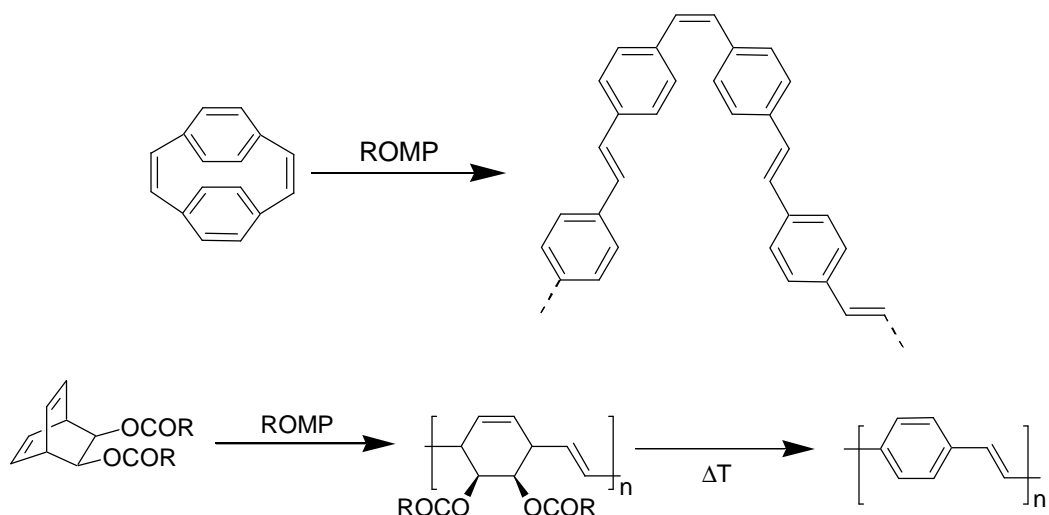


Abbildung 8: Darstellung von PPV-Derivaten durch ROMP.

1.3.2.7 Acyclische Dien Metathese (ADMET)^{28,29,30,31,32,33,34,35}

Bei der ADMET handelt es sich um eine weitere Route, um durch Olefin-Metathese zu PPVs zu gelangen (die Reaktion wird im Einzelnen in Abschnitt **1.4.4.5** erläutert).

Bei ihr erhält man aus 1,4-Divinylbenzol-Derivaten unter Abspaltung von Ethen direkt das gewünschte *all-trans*-Produkt. Allerdings wurden bei dieser Methode bislang lediglich Polymerisationsgrade von $P_n \approx 70$ erreicht.

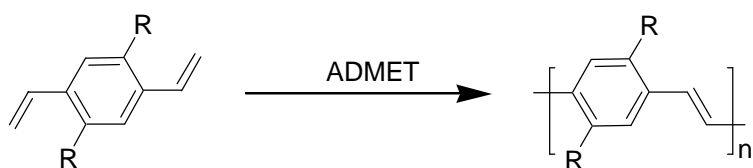


Abbildung 9: Darstellung von PPV-Derivaten durch ADMET.

1.4 Olefin-Metathese

Der Begriff Metathese ist von dem griechischen Wort Metathesis abgeleitet und bedeutet in etwa Platzwechsel. In der Chemie bezeichnet er einen wechselseitigen Austausch von Molekülfragmenten. Bei dem speziellen Fall der Olefin-Metathese werden Übergangsmetall-katalysiert C-C-Doppelbindungen gespalten und unter Reorganisation neu verknüpft.³⁶ Charakteristisch für diese Reaktion sind eine niedrige Aktivierungsenergie und ein in erster Linie durch die Entropie bestimmtes Reaktionsgleichgewicht. Eine Ausnahme stellt die Metathese stark gespannter (z. B. Norbornen) beziehungsweise enthalpisch begünstigter Ringe (z. B. Cyclohexen) dar.

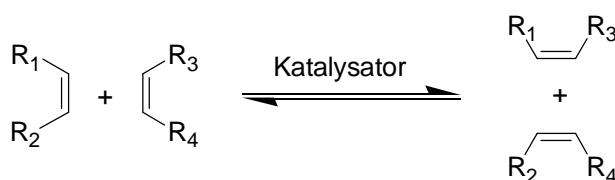


Abbildung 10: Das Prinzip der Olefin-Metathese.

1.4.1 Entwicklung der Olefin-Metathese

Die Olefin-Metathese wurde in den sechziger Jahren des letzten Jahrhunderts zuerst bei Katalysatoren des Ziegler-Natta-Typs entdeckt.^{37,38} Da diese ersten Katalysatorsysteme aus mehreren Komponenten bestanden ($\text{WCl}_6/\text{AlCl}_2\text{Et}/\text{EtOH}$),^{39,40} war weder bekannt, welche die eigentlich katalytisch aktive Spezies ist, noch wie der Mechanismus der Reaktion aussieht. Die Empfindlichkeit gegenüber einer Vielzahl von polaren funktionellen Gruppen beschränkte die Anwendung auf wenige Olefine.

Im Jahr 1970 postulierte Chauvin einen Reaktionsmechanismus, der als zentralen Schritt die Bildung eines Metallacyclobutanrings aus einem Metallalkyliden-Komplex und einem Olefin beschreibt.^{41,42,43} Diese Metallacyclobutan-Zwischenstufe kann dann unter Umarrangierung der Bindungen ein neues Olefin und ein Metallalkyliden freisetzen.

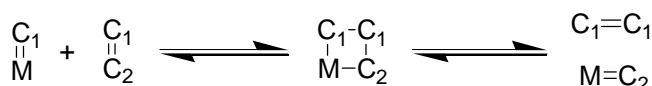
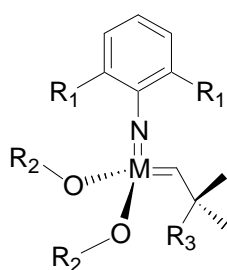


Abbildung 11: Mechanismus der Olefin-Metathese.

Obwohl dieser Mechanismus zunächst nicht allgemein anerkannt wurde, führte er jedoch zur rationalen Synthese verschiedener Metallalkyliden-Komplexe als Metathese-Katalysatoren. 1990 gelang dann Schrock mit der Darstellung definierter Molybdän- und Wolfram-alkylidenkomplexe der Durchbruch.^{44,45} Diese Katalysatorsysteme zeichnen sich durch eine sehr hohe Aktivität aus und erlaubten es, die Olefin-Metathese für zahlreiche Anwendungen zugänglich zu machen. Allerdings sind diese auf frühen Übergangsmetallen basierenden Katalysatoren sehr oxophil, was sie gegenüber von Luft und Feuchtigkeit sehr empfindlich macht und ein Arbeiten unter Schutzgasbedingungen erfordert. Ferner sind sie gegenüber polaren funktionellen Gruppen recht intolerant, weshalb sich ihr Einsatz auf bestimmte Olefine beschränkt.



M: Molybdän, Wolfram

R₁: Methyl, Isopropyl

R₂: Alkyl, fluoriertes Alkyl

R₃: Methyl, Phenyl

Abbildung 12: Allgemeine Struktur der Schrock-Katalysatoren.

Die Entwicklung von auf Ruthenium basierenden Katalysatoren durch Grubbs stellte eine bedeutende Weiterentwicklung dar.^{46,47,48} Da es sich bei Ruthenium um ein spätes Übergangsmetall handelt, sind die Grubbs-Katalysatoren problemlos an der Luft zu handhaben; auch sind sie gegenüber Wasser und vielen funktionellen Gruppen wesentlich toleranter als die Schrock-Systeme.^{49,50} Allerdings wiesen die ersten Grubbs-Katalysatoren (Grubbs-I) **1** eine deutlich geringere Aktivität auf.

Phosphine sind eine bei zahlreichen Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen erfolgreich eingesetzte Ligandenklasse. Allerdings neigen diese Liganden mit der Zeit zur P-C-Bindungsspaltung und somit zur Zersetzung. Daher wurden die Phosphine in jüngster Zeit in der Katalyse häufig durch *N*-heterocyclische Carbene (NHC) ersetzt. Die NHCs sind starke σ -Donoren, die aber nur über vernachlässigbar geringe π -Akzeptor-Eigenschaften verfügen. Auch weisen sie nur eine sehr geringe Dissoziationstendenz vom koordinierten Metallzentrum auf. Da ferner an den *N*-Atomen sterisch anspruchsvolle Substituenten eingeführt werden können, üben sie auf reaktive katalytische Zwischenstufen sowohl elektronisch als auch sterisch einen erheblich stabilisierenden Effekt aus.^{51,52,53,54,55}

Daher wurde einer der beiden Phosphinliganden des Grubbs-I-Katalysators **1** durch einen NHC-Liganden substituiert. Dies führte zur zweiten Generation der Grubbs-Katalysatoren (Grubbs-II) **2** und **3**, die nicht nur eine deutlich gesteigerte Stabilität, sondern auch eine dramatische Aktivitätssteigerung gegenüber der ersten Generation aufwiesen.^{56,57,58,59}

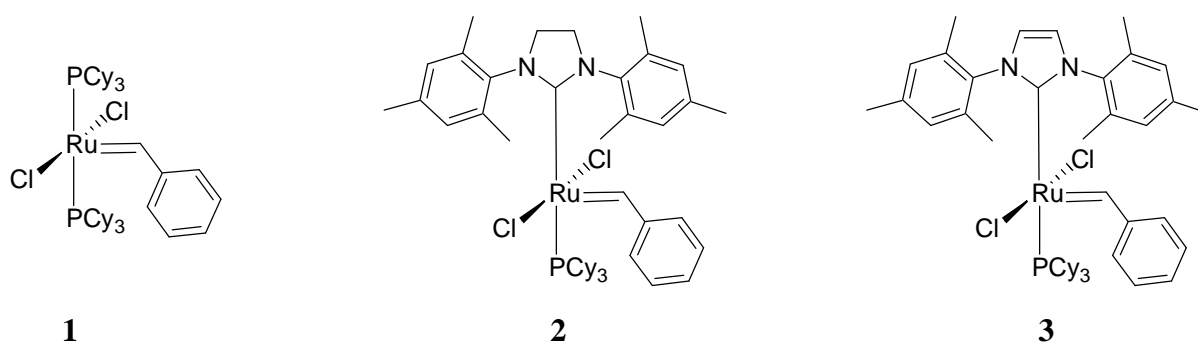


Abbildung 13: Grubbs-I und Grubbs-II-Katalysatoren.

So stellte Grubbs in Untersuchungen zur Zersetzung von Grubbs-I- und Grubbs-II-Katalysatoren fest, dass das vom Katalysator **2** abgeleitete Intermediat **5** eine fast neunmal längere Halbwertszeit (5 h 40 min) aufweist als das Intermediat **4** (40 min), welches vom Katalysator **1** ausgeht.⁶⁰

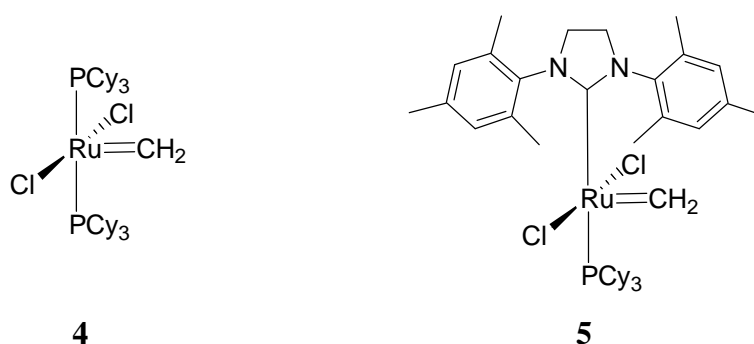


Abbildung 14: Reaktive Intermediate der Grubbs-I und Grubbs-II-Katalysatoren.

1.4.2 Mechanistische Betrachtung der Grubbs-II-Katalysatoren

Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus der Ruthenium-katalysierten Olefin-Metathese weisen darauf hin, dass es sich (wie in Abbildung 15 dargestellt) um einen dissoziativen Mechanismus handelt. So erfolgt im ersten Schritt der Katalyse eine Phosphindissoziation, welche das 14-Elektronenintermediat (**B**) bildet. Dieses Intermediat kann nun entweder mit einem freien Phosphin in einer Rückreaktion den Ausgangskomplex (**A**) bilden oder ein olefinisches Substrat binden (**C**). Aus diesem π -Komplex entsteht unter Umlagerung der Bindungen die Ruthenocyclobutan-Zwischenstufe (**D**), die schließlich in einem letzten Schritt das Metathese-Produkt freisetzt.

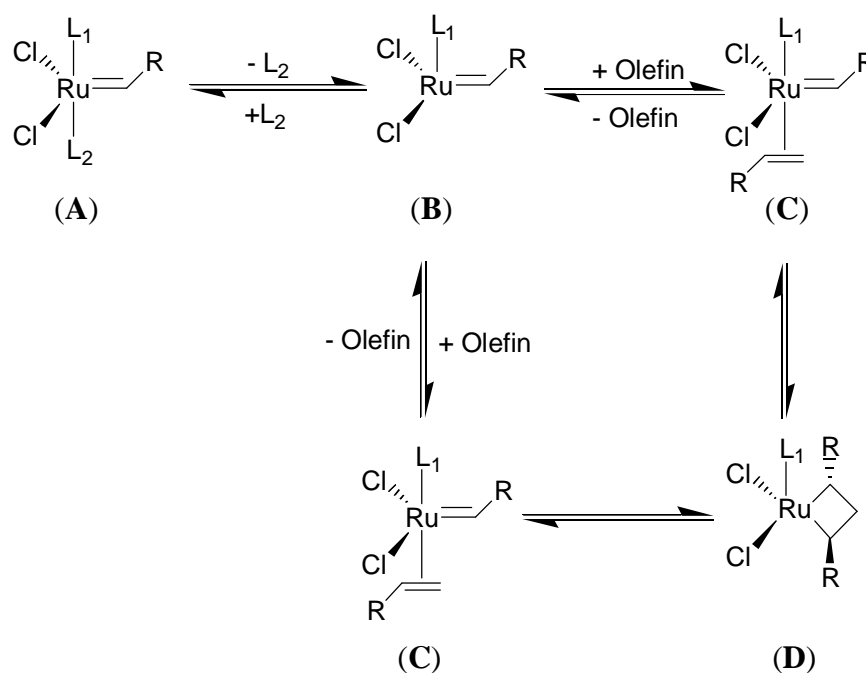


Abbildung 15: Reaktionsmechanismus der Grubbs-Katalysatoren.

Die katalytische Aktivität hängt nicht nur alleine von der Phosphindissoziation ab, sondern auch davon, ob das Intermediat (**B**) bevorzugt mit einem Substratmolekül reagiert (**C**) oder aber mit einem freien Phosphin in den Ausgangszustand zurückkehrt (**A**). Da NHC-Liganden im Gegensatz zu Phosphinen über deutlich bessere σ -Donor-Eigenschaften verfügen, besitzen Grubbs-II-Katalysatoren eine erheblich gesteigerte Affinität zu π -acidischen Olefinen im Vergleich zu Grubbs-I-Katalysatoren.^{61,62}

Die NHC-Liganden übernehmen somit zwei Aufgaben. Zum einen reduzieren sie durch ihren sterischen Einfluss die Möglichkeit bimolekularer Zersetzungsreaktionen und zum anderen wird die katalytische Aktivität durch die ausgeprägten σ -Donor-Eigenschaften stark erhöht.^{51,52,53,58}

Allgemein kann man sagen, dass ein hochaktiver Metathese-Katalysator über zwei Arten von Liganden verfügen sollte. Der eine Ligand (L_1) sollte nur über eine sehr geringe Dissoziationstendenz verfügen und ferner ein guter σ -Donor sein, um so das Intermediat (**C**) zu stabilisieren. Der andere Ligand (L_2) dagegen sollte möglichst schwach am Ruthenium gebunden sein, damit entsprechend leicht eine freie Koordinationsstelle generiert werden kann (**B**).

1.4.3 Neuere Entwicklungen der Ruthenium basierenden Metathese-Katalysatoren

Ein weiterer Schritt in der Entwicklung besserer Katalysatorsysteme war die Substitution des PCy_3 -Liganden durch den Prächelatliganden 2-Isopropoxystyrol (vergl. Abbildung **16**). Dieser von Hoveyda dargestellte Komplex **6** zeichnet sich durch eine nochmals gesteigerte Stabilität aus.^{63,64} So lässt sich der Katalysator zum Beispiel unzersetzt in Gegenwart von Luft chromatographieren und kann auch nach Beenden der Katalyse wiedergewonnen werden. Diesen Vorteilen im Vergleich zu den Grubbs-II-Katalysatoren steht jedoch die etwas geringere Aktivität gegenüber. Ruft man sich die Forderung nach einem möglichst labilen Liganden L_2 aus Abschnitt **1.4.2** ins Gedächtnis, so ergibt sich eine einfache Strategie zur Steigerung der Aktivität: Die Ru-O(ether)-Bindung muss geschwächt werden. Diese Strategie wurde erfolgreich von Blechert^{65,66} und Grela^{67,68} auf jeweils unterschiedliche Art (sterisch/elektronisch) umgesetzt. So führte Blechert in *ortho*-Position eine Phenylgruppe zur sterischen Destabilisierung **7** und Grela in *para*-Position eine Nitrogruppe zur elektronischen Destabilisierung **8** ein.

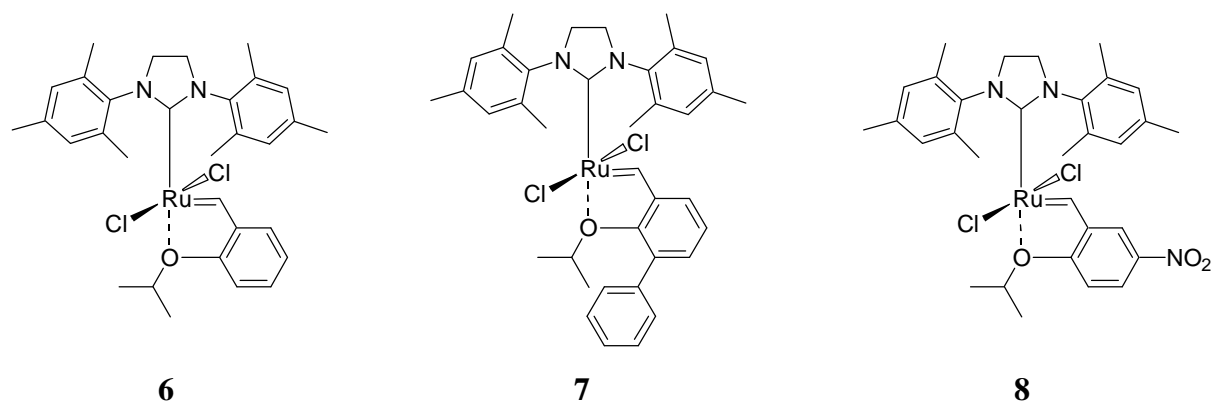


Abbildung 16: Unterschiedliche Hoveyda-Katalysatoren.

1.4.4 Anwendung der Olefin-Metathese

Die Olefin-Metathese bietet vielfältige Anwendungsmöglichkeiten, die sich in fünf grundlegende Reaktionstypen einteilen lassen. Diese Reaktionstypen werden im Folgenden näher besprochen.

1.4.4.1 Ringschlussmetathese (RCM)

Bei der RCM reagieren acyclische meist endständige Diene zu Cycloolefinen.^{69,70,71} Da aus einem Eduktmolekül zwei Produktmoleküle gebildet werden, ist die Reaktion entropisch begünstigt. Ferner ist das Nebenprodukt in der Regel flüchtig (z. B. Ethen), wodurch zusätzlich das Reaktionsgleichgewicht auf die Produktseite verschoben wird.



Abbildung 17: Allgemeine Darstellung der Ringschlussmetathese (RCM).

Eine aktuelle Anwendung findet die RCM in der organischen Synthese (besonders in der Naturstoffsynthese), bei der der Aufbau komplexer Ringsysteme eine große Herausforderung darstellt.

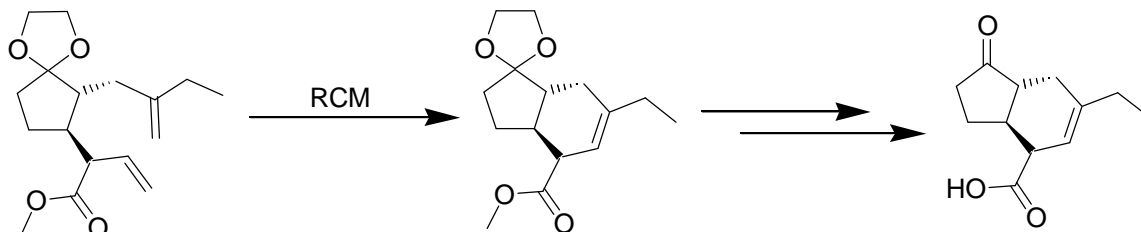


Abbildung 18: Synthese von Coronafacinsäure als Beispiel für die RCM in der Naturstoffsynthese.⁷²

1.4.4.2 Ringöffnungsmetathese (ROM)

Bei der ROM handelt es sich um die formale Rückreaktion der RCM. Im Gegensatz zur RCM wird hier jedoch das Reaktionsgleichgewicht durch die freiwerdende Ringspannung (Reaktionsenthalpie) auf die Produktseite verschoben.⁷³

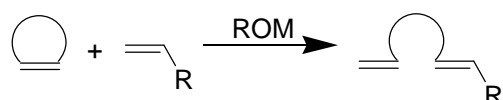


Abbildung 19: Allgemeine Darstellung der Ringöffnungsmetathese (ROM).



Abbildung 20: Beispiel für die Ringöffnungsmetathese (ROM).⁷⁴

1.4.4.3 Ringöffnungsmetathese-Polymerisation (ROMP)

Bei der Metathese von Cycloolefinen werden ungesättigte Polymere gebildet.^{26,27,37,38,39,40,75,76}

Die treibende Kraft der Reaktion ist wie bei der ROM die freiwerdende Ringspannung (Reaktionsenthalpie). Cyclohexen kann dagegen aufgrund seiner hohen Stabilität durch ROMP nicht polymerisiert werden.

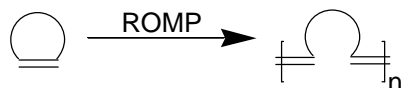


Abbildung 21: Allgemeine Darstellung der Ringöffnungsmetathese-Polymerisation (ROMP).

Im Idealfall läuft die ROMP als „lebende Polymerisation“ ab. Ähnlich wie bei der anionischen Polymerisation von α -Olefinen befindet sich hier das Metallzentrum am wachsenden Ende der Kette. Das Produktspektrum ist in diesem Fall kinetisch kontrolliert.^{77,78}

Die ROMP ist wirtschaftlich von großem Interesse. So finden die Polymere aus Dicyclopentadien (Metton®)⁷⁹, Norbornen (Norsorex®)⁸⁰ und Cycloocten (Vestenamer®)⁸¹ eine breite industrielle Anwendung.

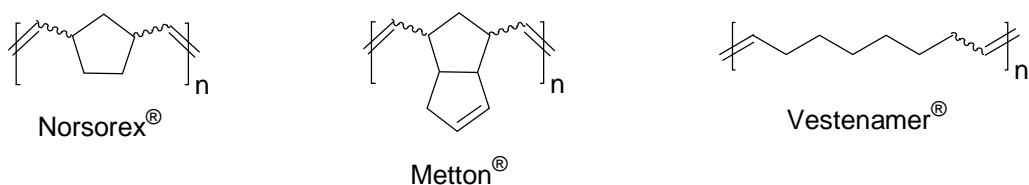


Abbildung 22: Beispiele für die Ringöffnungsmetathese-Polymerisation (ROMP).

1.4.4.4 Kreuzmetathese (CM)

Bei der CM handelt es sich um die intermolekulare Variante der RCM. Im Gegensatz zu dieser wird in der Regel bei der CM jedoch ein breites Produktspektrum erhalten. So bildet sich bei der CM elektronisch und sterisch ähnlicher Olefine meist ein statistisches Gemisch aller möglichen Produkte (das gewünschte Produkt und die beiden Homodimere, alle jeweils

als E/Z-Isomere). Bei der CM elektronisch und sterisch verschiedener Olefine bildet sich aufgrund des reversiblen Charakters der Metathese häufig jedoch nur das thermodynamisch stabilste Produkt.^{82,83}

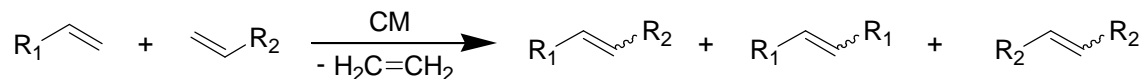


Abbildung 23: Allgemeine Darstellung der Kreuzmetathese (CM).

1.4.4.5 Acyclische Dien Metathese (ADMET)

Bei der ADMET-Polymerisation handelt es sich formal um eine Kreuzmetathese von α - ω -Dienen, die lineare Polymere mit einem ungesättigten Polymerrückgrat liefert.^{76,84,85} Sie ist eine Stufenwachstumspolymerisation und stellt wie alle Metathese-Reaktionen eine Gleichgewichtsreaktion dar. Um zu möglichst hohen Polymerisationsgraden zu gelangen, muss wie bei allen Polykondensationen das niedermolekulare Kondensationsprodukt (z.B. Ethen) aus der Reaktion entfernt werden. Ferner muss die Eduktkonzentration sehr hoch sein: Einerseits um das Reaktionsgleichgewicht weiter auf die Polymerseite zu verschieben und andererseits, um die Wahrscheinlichkeit intramolekularer Metathesen (RCM), die zu oligomeren Ringen führen, zu verringern.

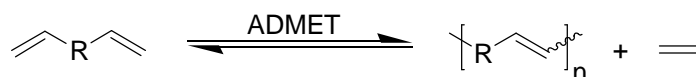


Abbildung 24: Allgemeine Darstellung der Acyclische Dien Metathese Polymerisation (ADMET).

Der Begriff der ADMET-Polymerisation wurde um 1990 von Wagener geprägt, als ihm als erstem die erfolgreiche Polymerisation von 1,9-Decadien unter Verwendung eines Schrock-Katalysators gelang.^{86,87} Kurze Zeit später beschrieb er den Mechanismus der Reaktion.⁸⁸

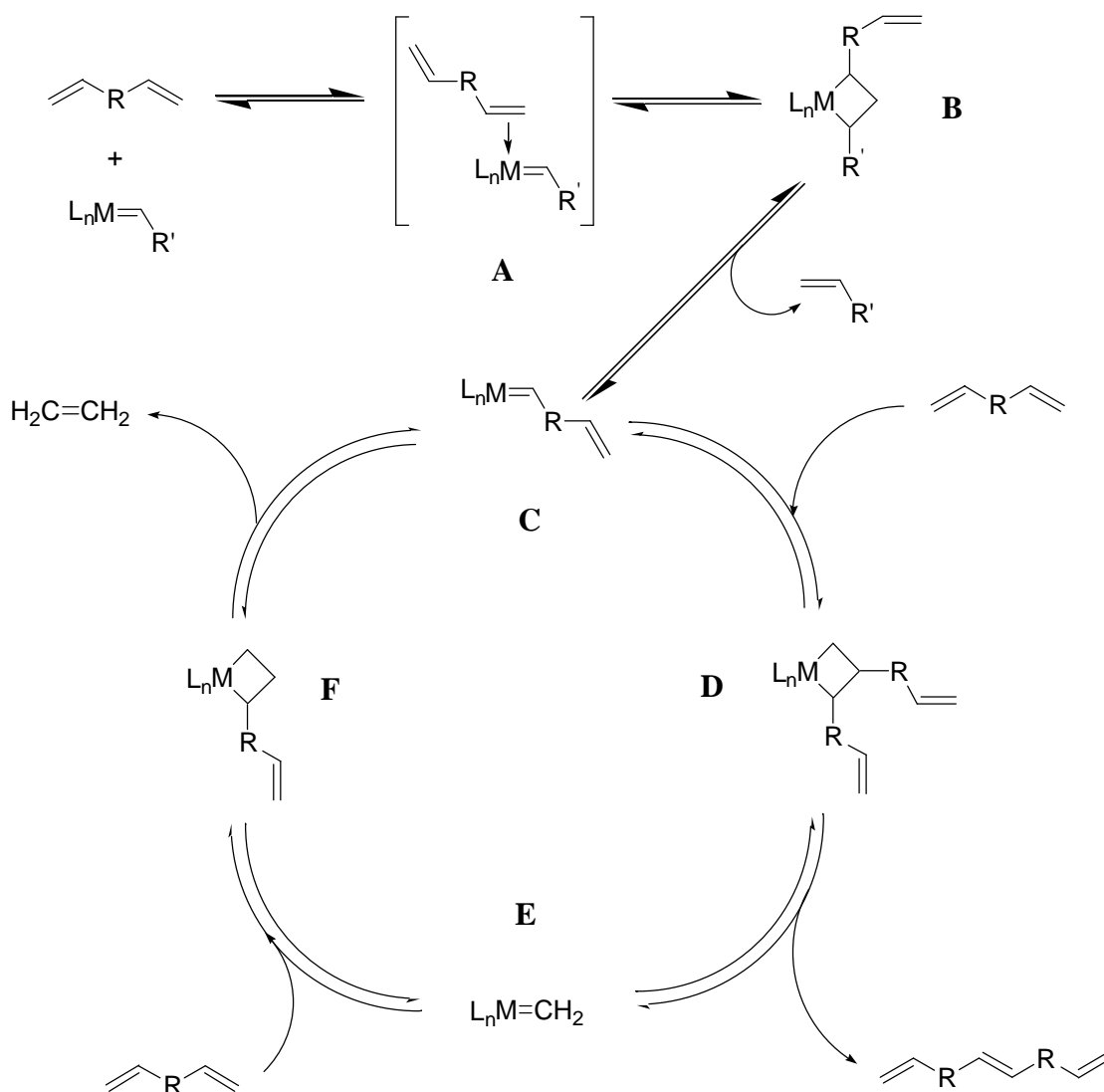


Abbildung 25: Der Mechanismus der ADMET-Polymerisation.

Die ADMET-Polymerisation unterscheidet sich in mehreren Punkten deutlich von der ROMP. Die Triebkraft bei der ROMP zur Bildung des Polymers liegt in der freiwerdenden Ringspannung (Enthalpie) des verwendeten Monomers. Die ADMET-Polymerisation hingegen ist eine Polykondensation, wobei das Reaktionsgleichgewicht durch das Entstehen (Entropie) eines flüchtigen Kondensationsproduktes (z. B. Ethen) auf die Produktseite verlagert wird. Jeder Schritt im Katalysezyklus ist reversibel und erst durch das Entfernen des Kondensationsproduktes aus der Reaktion (z. B. durch verminderten Druck) wird das Gleichgewicht irreversibel zu hohen Polymerisationsgraden hin verschoben.

Ferner beinhaltet der Mechanismus der ROMP eine Metallacyclobutan-Zwischenstufe. Der Katalysator befindet sich permanent am Anfang der wachsenden Polymerkette und man kann somit den Polymerisationsgrad durch die Katalysatorkonzentration steuern.^{77,78} Der

Katalysezyklus der ADMET dagegen beinhaltet zwei Metallacyclobutan-Zwischenstufen (**D** und **F**). Die erste (**D**) bildet sich durch die Wechselwirkung zwischen dem Monomer (bzw. Oligomer) und dem Yliden (**C**), an dem bereits ein Monomer (oder die wachsende Kette) gebunden ist. Die zweite Metallacyclobutan-Zwischenstufe (**F**) wird durch die Wechselwirkung des endständigen Olefins eines Monomers (bzw. Oligomers) mit dem Methyliden (**E**) gebildet. Nach dem Zerfall von (**F**) werden Ethen und das Yliden (**C**), das die wachsende Kette trägt, freigesetzt. Durch wiederholtes Durchlaufen des Zyklus wächst schließlich die Polymerkette. Dabei ist für das Erreichen eines hohen Polymerisationsgrades die Stabilität des Methylidens⁶⁰ (**E**) – des eigentlichen Katalysators der Reaktion – von entscheidender Bedeutung.

War zu Beginn der neunziger Jahre des vorherigen Jahrhunderts die Anwendung der ADMET-Polymerisation durch die damals verfügbaren Katalysatorsysteme auf einfache α - ω -Alkyldienen beschränkt,^{86,87} so kann die ADMET-Polymerisation heute dank der wesentlich verbesserten Katalysatoren^{56,57,58,59,63,64,67,68} (gesteigerte Aktivität, verbesserte Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen) nahezu universell eingesetzt werden. Es konnten zahlreiche Polymere mit den unterschiedlichsten funktionellen Gruppen wie zum Beispiel Ether,⁸⁹ Ester,⁹⁰ Carbonate,⁹¹ Acetale⁹² und Amine⁹³ synthetisiert werden. Ferner wurden auch viele unterschiedliche organisch/anorganische Hybridpolymere dargestellt, die die anorganischen Gruppen Silane,^{94,95,96,97} Siloxane,^{97,98} Boronate,⁹⁹ Germanium,¹⁰⁰ Zinn¹⁰¹ und Phosphazene^{102,103} enthalten.

Da bei der ADMET-Polymerisation Polymere mit einem ungesättigten Rückgrat gebildet werden, ist in den letzten Jahren auch versucht worden, die ADMET-Polymerisation bei der Synthese konjugierter Polymere einzusetzen. So gelang Thorn-Csányi Ende der neunziger Jahre als erste die erfolgreiche Synthese von all-*trans*-PPVs durch die Umsetzung von 1,4-Divinylbenzol²⁸ sowie dessen substituierten Derivaten^{29,30,31} mit Schrock-Katalysatoren. Allerdings handelte es sich dabei um Oligomere mit einem Polymerisationsgrad von lediglich $P_n \approx 12$. Durch Verwendung des Grubbs-II-Katalysators **2** sowie des Hoveyda-Katalysators **6** konnte Nomura zwischenzeitlich den Polymerisationsgrad auf $P_n \approx 70$ steigern.³⁵

1.5 Konjugierte metallorganische Hybridpolymere

Konjugierte metallorganische Hybridpolymere vereinen in sich die einfache Verarbeitbarkeit und elektronische Leitfähigkeit der konjugierten Polymere mit den optischen sowie den Redox-Eigenschaften von Metallkomplexen.^{104,105,106,107,108} Einpolymerisierte Metalle wirken dabei meist als thermodynamische Fallen, die die elektrischen Ladungsträger entlang der Polymerkette einfangen. Dabei ergeben sich häufig synergistische Effekte, so dass Materialien mit vollkommen neuartigen Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten entstehen. Die Bandbreite reicht dabei von Sensormaterialien über die Elektrokatalyse bis hin zu photoelektronischen Anwendungen.

1.5.1 Anwendungen der konjugierten metallorganischen Hybridpolymere

Die Verwendung als Chemosensor beruht darauf, dass das Redox-Potential eines Übergangsmetalls stark von seiner Koordinationssphäre abhängt. Wird nun die Koordinationssphäre eines einpolymerisierten Übergangsmetalls verändert, so hat dies einen direkten Einfluss auf die messbaren Eigenschaften (z. B. Fluoreszenz, Leitfähigkeit) des Hybridpolymers.¹⁰⁹

Ein Beispiel hierfür ist ein Polythiophen-Kobalt-Salen-Hybridpolymer **9**, bei dem die Kobalt-Salen-Einheit koordinativ ungesättigt ist. An diese freie Koordinationsstelle kann sich nun ein Analysemolekül binden, welches eine Änderung der Leitfähigkeit des Hybridpolymers zur Folge hat. So nimmt die Leitfähigkeit in Gegenwart von Pyridin und 2,6-Lutidin irreversibel um etwa 60 % ab,¹¹⁰ wohingegen die Leitfähigkeit bei Zugabe von Stickstoffmonoxid reversibel um 30 % zunimmt.^{111,112}

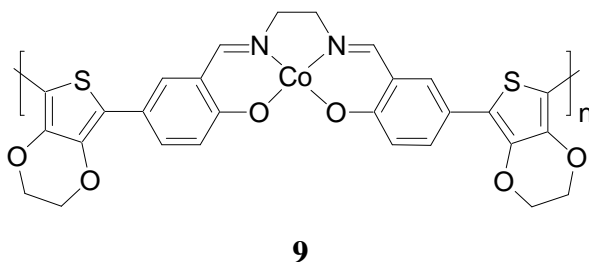
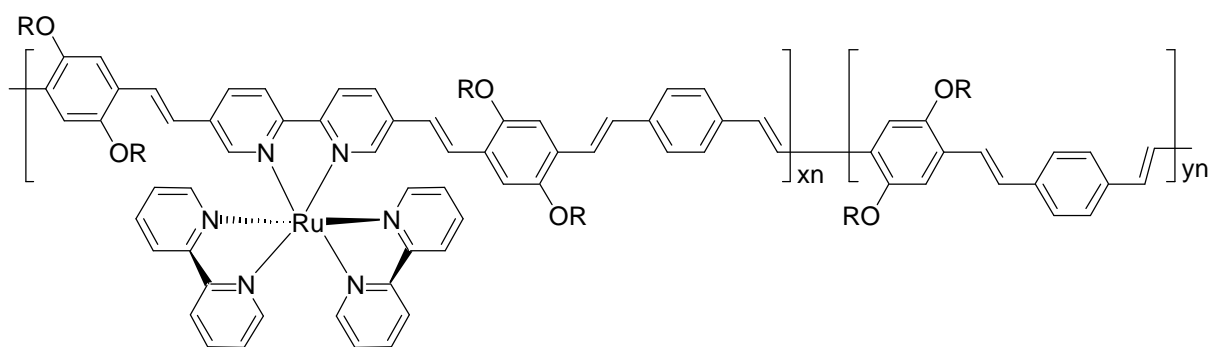


Abbildung 26: Polythiophen-Kobalt-Salen-Hybridpolymer.

Viele Übergangsmetallkomplexe werden in der Chemie als Katalysatoren eingesetzt. Häufig hängt diese katalytische Aktivität mit der Fähigkeit zum Wechsel der Oxidationsstufen zusammen. In metallorganischen Hybridpolymeren kann man die Lage des Redox-Potentials des Übergangsmetalls – und somit die katalytische Aktivität – durch die angelegte Spannung variieren. Ferner ist das Übergangsmetall im Hybridpolymer in der Lage, effektiv Elektronen auf ein angelagertes Substrat zu übertragen.

Ein Beispiel für die Elektrokatalyse ist wiederum das Polythiophen-Kobalt-Salen-Hybridpolymer **9**. Dieses ist bei einer angelegten Spannung in der Lage, Sauerstoff zu Wasser zu reduzieren.¹¹³

Ein weiteres wichtiges Einsatzgebiet für metallorganische Hybridpolymere sind photoelektronische Anwendungen. Zahlreiche Übergangsmetallkomplexe besitzen im UV/Vis-Bereich starke Absorptionsbanden, die auf Charge-Transfer-Übergänge zurückzuführen sind.¹¹⁴ Wird ein solcher Komplex in ein konjugiertes Polymer eingebracht, so kann die Ladung effektiv durch die Polymerkette abgeleitet werden. Dieses Konzept wurde in verschiedenen PPV-Ruthenium-Bipyridin-Hybridpolymeren verwirklicht.^{115,116} Dabei konnte demonstriert werden, dass die Photoleitfähigkeit des Hybridpolymers signifikant höher als die des PPV-Homopolymers ist. Dies eröffnet die Möglichkeit zur weiteren Effizienzsteigerung von organischen photovoltaischen Zellen.

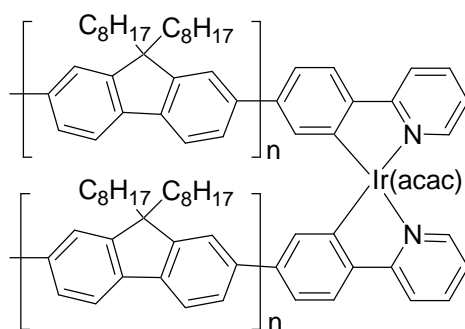


10

Abbildung 27: PPV-Ruthenium-Bipyridin-Hybridpolymer.

Am Anfang des Abschnitts **1.5** wurde erwähnt, dass einpolymerisierte Metalle in konjugierten Polymeren als Ladungsträgerfallen wirken. Dieser Effekt wird bei der Synthese neuartiger phosphoreszierender Emittermaterialien für den Einsatz in OLEDs ausgenutzt.¹¹⁷ Da es durch das Übergangsmetall zu einer Spin-Bahn-Kopplung kommen kann (und somit auch die

Triplet-Exzitonen rekombinieren können), weisen diese Materialien einen wesentlich gesteigerten Wirkungsgrad im Vergleich zu konjugierten Homopolymeren auf. Ferner lässt sich der Emissionsbereich des Hybridpolymers durch einfache Variation des Metallkomplexes gezielt steuern.^{118,119}

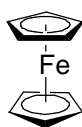


11

Abbildung 28: Polyfluoren-Iridium-Hybridpolymer als Beispiel für ein phosphoreszierendes Emittiermaterial.

1.5.2 Konjugierte Polyferrocene

Ein weit verbreiteter Baustein in metallorganischen Hybridpolymeren ist Ferrocen **12**.^{120,121,122} Ferrocen **12** ist eine orangerote, luftstabile und thermisch sehr beständige Substanz, die sich chemisch wie eine elektronenreiche aromatische organische Verbindung verhält. Zusätzlich verfügt Ferrocen **12** mit seinem Eisenatom über ein Redox-aktives Zentrum, welches reversible Einelektronentransferreaktionen ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) eingehen kann.



12

Abbildung 29: Ferrocen **12**.

Aufgrund dieser vorteilhaften Eigenschaften verwundert es nicht, dass zahlreiche Versuche zur Synthese von auf Ferrocen **12** basierenden konjugierten Polymeren unternommen wurden.

Der einfachste Vertreter dieser Klasse ist das Poly(1,1'-ferrocenylen) **13**, bei dem die Ferroceneinheiten direkt miteinander verbunden sind.^{123,124,125} Das Material wurde eingehend untersucht, aber es stellte sich heraus, dass Poly(1,1'-ferrocenylen) **13** wider Erwarten ein Isolator ist. Jedoch zeigt die Verbindung nach Dotierung schwache Halbleitereigenschaften ($\sigma = 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) mit geringer Lochleitfähigkeit.

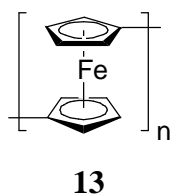


Abbildung 30: Poly(1,1'-ferrocenylen) **13**.

In Analogie zum organischen konjugierten Polymer PPV wurde das Poly(1,1'-ferrocenylenvinyl) **14** dargestellt, wobei zwei verschiedene Syntheserouten angewendet wurden. Die eine Route bestand aus einer McMurry-Kupplung eines Alkylferrocenyl-carbaldehyds, welche ein gut lösliches hochmolekulares Polymer lieferte.¹²⁶ Die andere Route bestand aus einer ROMP eines Vinylen verbrückten [2]Ferrocenophans, wobei ein schlecht lösliches Pulver erhalten wurde.¹²⁷

Die Charakterisierung der beiden Polymere deutet aber darauf hin, dass in diesen - im Unterschied zu PPV - keine delokalisierten π -Bindungen vorliegen. Zwar sind im Cyclovoltamogramm zwei reversible Redox-Wellen zu erkennen, welche ein Hinweis auf die Kommunikation benachbarter Ferrocene sind.¹²⁸ Jedoch ist Poly(1,1'-ferrocenylenvinyl) **14** ebenso wie Poly(1,1'-ferrocenylen) **13** ein Isolator, der nach Dotieren zu einem schwachen Halbleiter ($\sigma = 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) wird. Im Gegensatz dazu liegt die Leitfähigkeit von PPV bei $\sigma = 10^3 \text{ S cm}^{-1}$.¹²⁹

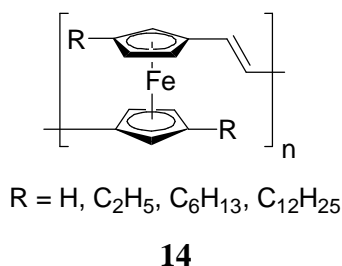


Abbildung 31: Poly(1,1'-ferrocenylenvinyl) **14**.

Um den Elektronenleitmechanismus in konjugierten Polyferrocenen besser zu verstehen, wurden von Lee unterschiedlich substituierte Poly(1,1'-ferrocenyldivinylene) **15** dargestellt.^{130,131,132,133} Dabei verwendete er zur Synthese eine ROMP der entsprechend substituierten [4]Ferrocenophane und erhielt dabei gut lösliche hochmolekulare Polymere. Im Cyclovoltamogramm sind zwei reversible Redox-Wellen zu erkennen, welche auf eine elektronische Kommunikation benachbarter Ferrocene schließen lassen.¹²⁸ Jedoch ist substituiertes Poly(1,1'-ferrocenyldivinylene) **15** ebenfalls ein Isolator, der durch Dotierung nur sehr schwache Halbleitereigenschaften ($\sigma = 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$) erlangt. Durch Vergleich der Leitfähigkeiten von Poly(1,1'-ferrocenyldivinylene) **14** ($\sigma = 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$),¹²⁷ Poly(1,1'-ferrocenyldivinylene) ($\sigma = 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$)¹³⁴ **15** und substituiertem Poly(1,1'-ferrocenyldivinylene) **15** ($\sigma = 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$) kommt Lee zu dem Ergebnis, dass der dominierende Elektronenleitmechanismus ein „interchain hopping“ Mechanismus ist.¹³³ Im Unterschied dazu dominiert bei organischen konjugierten Polymeren - wie zum Beispiel PPV - ein „intrachain“ Mechanismus.

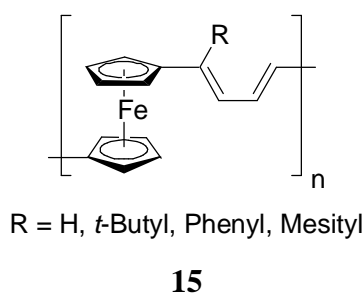


Abbildung 32: Poly(1,1'-ferrocenyldivinylene) **15**.

Neben diesen verschiedenen Poly(1,1'-ferrocenyldivinylene)-Derivaten wurden auch zahlreiche andere Polyferrocene mit unterschiedlichen organischen π -konjugierten Brücken wie *p*-Phenylene,^{135,136} Phenylvinylene,^{137,138,139} Phenylethynylene^{140,141,142} und Thienylene^{143,144}, synthetisiert. Die meisten dieser Systeme wurden eingehend durch UV/Vis-Spektroskopie und Cyclovoltametrie untersucht. Diese Messergebnisse ließen auf eine elektronische Kommunikation der Eisenzentren schließen. Leider wurden nur vereinzelt Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Aufgrund dessen ist eine generelle Aussage bezüglich des Elektronenleitmechanismus (interchain/intrachain) in konjugierten Polyferrocenen nicht möglich. In den wenigen Fällen, in denen jedoch Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt

worden sind, handelte es sich um Isolatoren, die wie die übrigen Polyferrocene nach Dotieren zu schwachen Halbleitern werden.

Neben der Möglichkeit, die Polyferrocene über die 1,1'-Positionen zu verknüpfen, kann dies auch über die 1,3-Positionen geschehen. Dabei sind die Ferrocene nur über einen der beiden Cyclopentadienyl-Liganden miteinander verbunden und das Eisenatom ist nicht mehr Bestandteil der Polymerhauptkette. Dies könnte zu einer besseren Konjugation entlang der Kette und somit größeren Leitfähigkeit führen. Ausgehend von Ferrocen ist es sehr schwierig, eine 1,3-Funktionalisierung zu erreichen. Aus diesem Grund verwendete Plenio eine *ortho*-dirigierende Gruppe, mit der er sukzessiv die 1,3-Positionen funktionalisierte und so das Monomer aufbaute.^{145,146} UV/Vis spektroskopische und cyclovoltametrische Untersuchungen des so erhaltenen Poly(1,3-ferrocenylenethinylen)s **16** weisen auf eine elektronische Kommunikation der Eisenzentren hin.

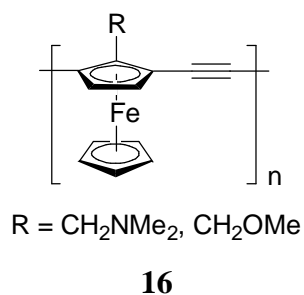


Abbildung 33: Poly(1,3-ferrocenylenethinylen) **16**.

Ferner untersuchte Plenio oligomere 1,3- und 1,1'-verbrückte Ferrocene **17/18** als Modellverbindungen um herauszufinden, ob sich das Eisenzentrum bei der 1,1'-Verknüpfung störend auf die Konjugation auswirkt.¹⁴⁶ Dabei zeigte sich, dass das Absorptionsmaximum der 1,3-Verbindung **17** gegenüber der entsprechenden 1,1'-Verbindung **18** um 7 nm bathochrom verschoben und der Extinktionskoeffizient um etwa 20 % größer ist. Dies interpretiert Plenio als das Ergebnis einer besseren Konjugation entlang der Polymerkette bei 1,3-verbrückten konjugierten Ferrocenen gegenüber den 1,1'-verbrückten Systemen.

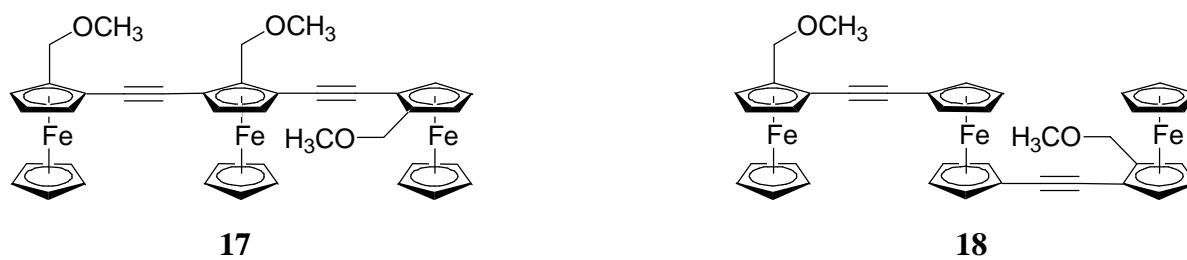


Abbildung 34: Oligomere Modellverbindungen des Poly(ferrocenyleneethynylene)s.

Die weitere Synthese und Charakterisierung (insbesondere Leitfähigkeitsmessungen) 1,3-verbrückter konjugierter Polyferrocene wurde jedoch nicht weiter verfolgt.

2 Aufgabenstellung

Vor diesem Hintergrund sollten im Rahmen dieser Arbeit die folgenden Ziele verwirklicht werden:

Zunächst sollte am Beispiel des Monomers 1,4-Di(2-ethylhexyl)-2,5-divinylbenzol **19** das Reaktionsprotokoll der ADMET-Polymerisation optimiert werden. Dabei sollte der bisher erzielte Polymerisationsgrad von $P_n \approx 70$ möglichst weitgehend gesteigert werden, um so die Darstellung eines all-*trans*-PPVs mit guten filmbildenden Eigenschaften zu ermöglichen.

Ferner sollte untersucht werden, inwieweit sich diese optimierten Reaktionsbedingungen auf die Polymerisation anderer Systeme übertragen lassen. Dies sollte am Beispiel der Monomere 1,4-Di(2-ethylhexyloxy)-2,5-divinylbenzol **20** und 9,9-Di(2-ethylhexyl)-2,7-divinylfluoren **21** geschehen.

Die dargestellten Polymere sollten schließlich durch NMR-, UV/Vis- sowie Fluoreszenz-Spektroskopie auf ihre strukturelle Regularität hin untersucht und mit bekannten Systemen verglichen werden.

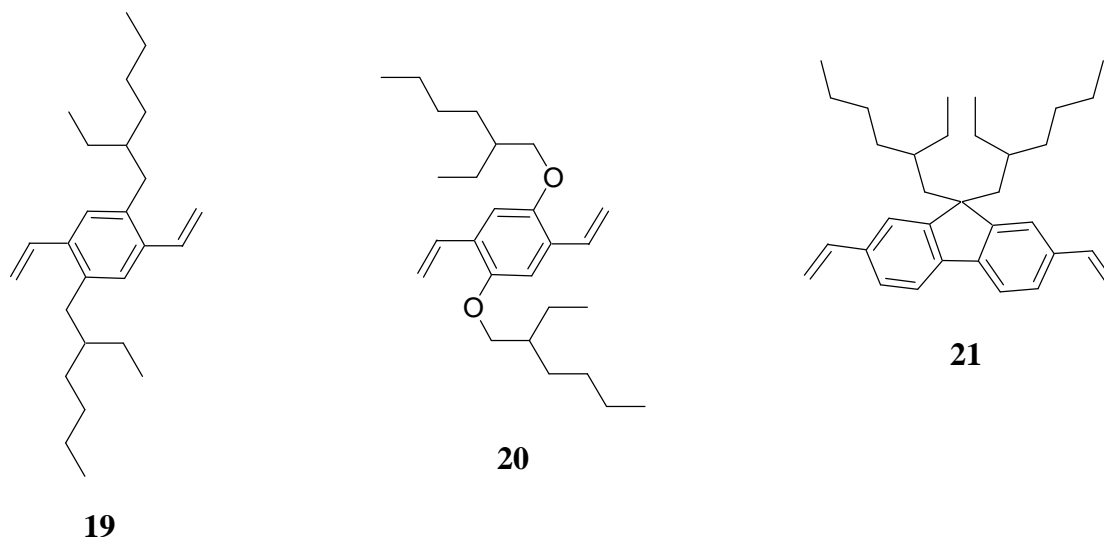


Abbildung 35: Monomere zur Optimierung des Reaktionsprotokolls der ADMET-Polymerisation.

Als Katalysatoren zur Optimierung des Reaktionsprotokolls der ADMET-Polymerisation sollten die Katalysatoren SIMes-G-II **2**, IMes-G-II **3** sowie deren Hoveyda-Analoga **8** und **22** eingesetzt werden. Zusätzlich sollte der unsymmetrische Katalysator SIMes-Me-G-II **23** auf seine katalytische Aktivität in der ADMET-Polymerisation hin untersucht werden. Die Darstellung der Katalysatoren sollte nach in der Literatur beschriebenen Synthesen erfolgen.

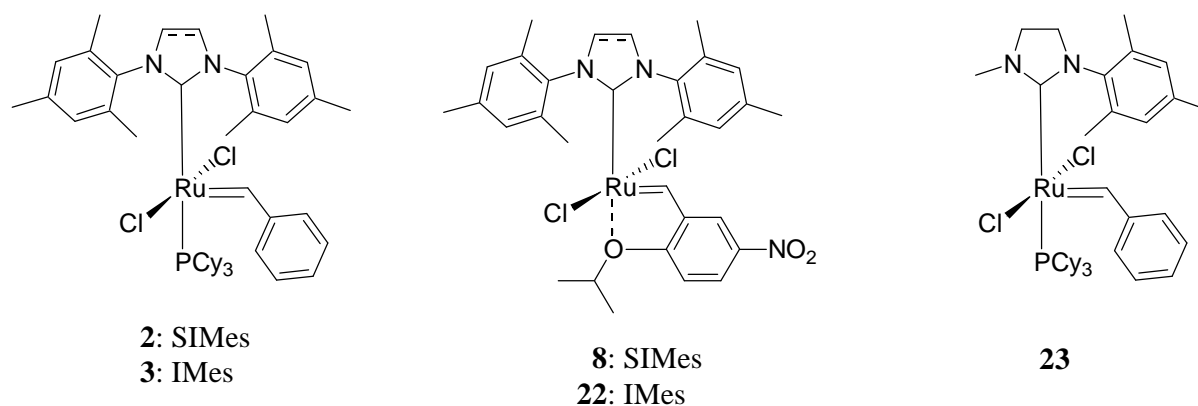


Abbildung 36: Anvisierte Metathese-Katalysatoren zur Optimierung des Reaktionsprotokolls der ADMET-Polymerisation.

Ferner sollte das optimierte Reaktionsprotokoll der ADMET-Polymerisation zur Synthese eines Ferrocen-Arylvinyl-Copolymers eingesetzt werden. Dazu sollte zunächst ein geeignetes 1,1'-funktionalisiertes Ferrocen-Comonomer dargestellt werden. Das synthetisierte Copolymer sollte dann durch UV/Vis- sowie Fluoreszenz-Spektroskopie auf seine optischen Eigenschaften hin untersucht werden. Insbesondere sollte dabei geprüft werden, ob es durch das einpolymerisierte Ferrocen zu einer Änderung der Fluoreszenz-Eigenschaften kommt und ob diese durch die reversiblen Redox-Eigenschaften des Ferrocens „geschaltet“ werden können.

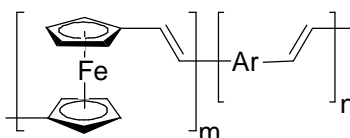


Abbildung 37: Darzustellendes Ferrocen-Arylvinyl-Copolymer.

Schließlich sollte das optimierte Reaktionsprotokoll der ADMET-Polymerisation zur Synthese eines 1,3-verbrückten Ferrocen-Analogons von PPV eingesetzt werden. Dafür sollte zunächst ein geeignetes 1,3-Divinylferrocen als Monomer dargestellt werden. Das synthetisierte Poly[ferrocenyl-1,3-vinyl] sollte anschließend durch UV/Vis-Spektroskopie, Cyclovoltametrie sowie Leitfähigkeitsmessungen analysiert werden. Dabei sollte die Frage abschließend geklärt werden, inwieweit es bei 1,3-verbrückten konjugierten Polyferrocenen zu einer besseren Konjugation entlang der Polymerkette und somit zu einer höheren Leitfähigkeit im Vergleich zu 1,1'-verbrückten Systemen kommt.

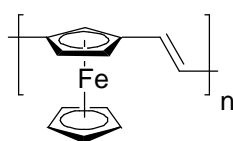


Abbildung 38: Darzustellendes Poly[ferrocenyl-1,3-vinyl].

3 Ergebnisse

3.1 Katalysatoren

3.1.1 Synthese der symmetrischen Grubbs-II-Katalysatoren 2 und 3

Die beiden Metathesekatalysatoren **2** und **3** sind in der Literatur wohlbekannt.^{56,57,58,59} Die Synthese der beiden Verbindungen erfolgte in der vorliegenden Arbeit problemlos in Anlehnung an die Literatur und soll daher an dieser Stelle nur kurz besprochen werden.

Der Aufbau der beiden NHC-Hydrochloride **26** und **28** gelingt in guten Ausbeuten nach dem in Abbildung **39** dargestellten Syntheseverfahren.¹⁴⁷

Die Säure-katalysierte Umsetzung von Glyoxal mit Mesitylamin **24** in Ethanol liefert das entsprechende Diimin **25**. Dieses kann einerseits direkt mit Paraformaldehyd und Salzsäure in THF zu dem Imidazoliumchlorid **26** (IMes·HCl) umgesetzt werden. Andererseits liefert die Reduktion des Diimins **25** mit Lithiumaluminiumhydrid in THF und die anschließende saure Aufarbeitung das entsprechende Diaminhydrochlorid **27**. Dieses lässt sich problemlos durch *ortho*-Ameisensäuretriethylester zu dem Imidazoliniumchlorid **28** (SIMes·HCl) cyclisieren.

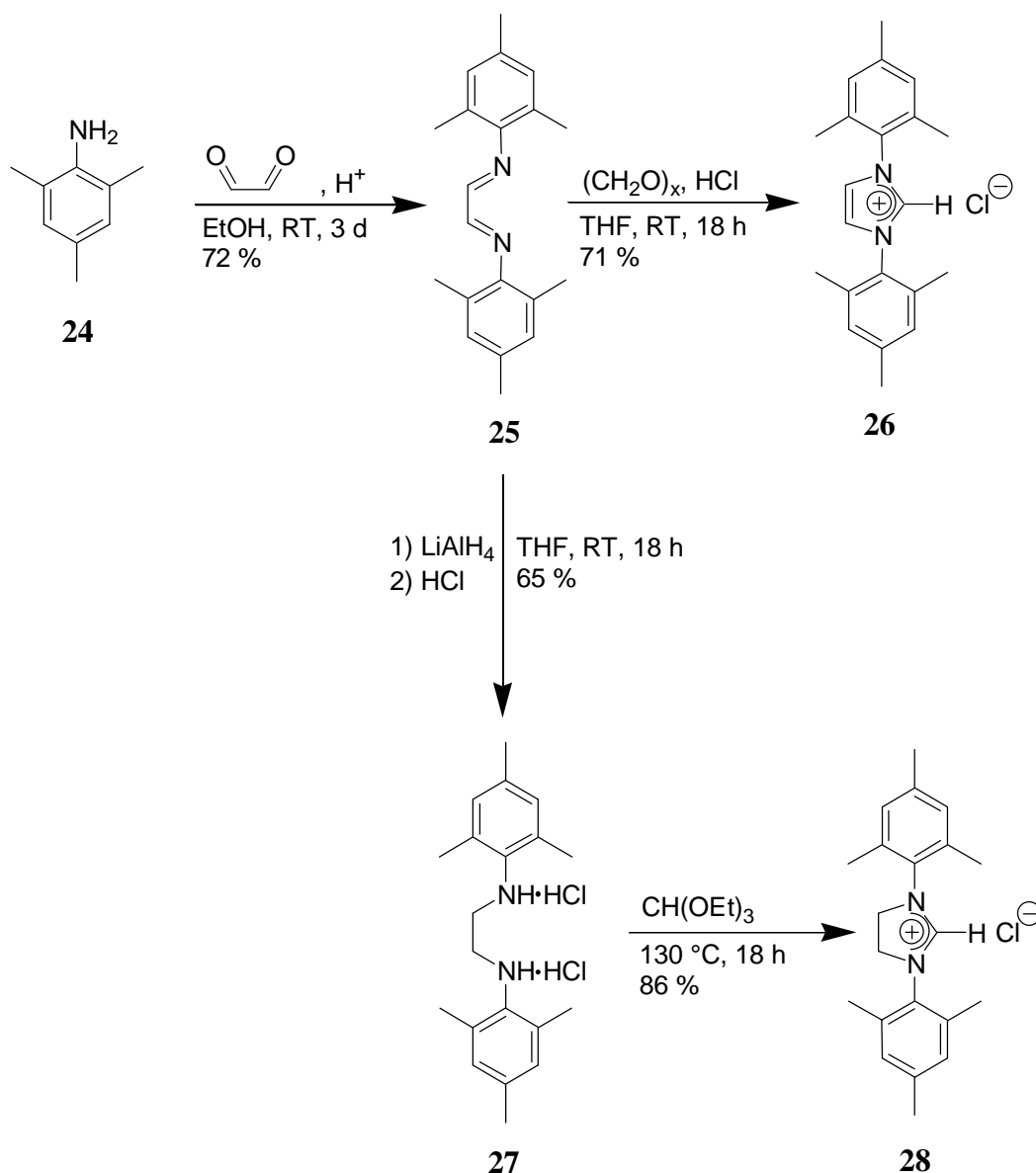


Abbildung 39: Syntheschema zur Darstellung des Imidazoliumchlorids **26** (IMes·HCl) und des Imidazoliniumchlorids **28** (SIMes·HCl).

Zur Synthese der Grubbs-II-Katalysatoren wurde in der vorliegenden Arbeit die präparativ einfache Methode der in situ Generierung der Carbenliganden angewendet.^{148,149} Dazu wird zunächst das entsprechende NHC-Hydrochlorid in Toluol suspendiert und mit KO^tBu deprotoniert. Im Anschluss daran wird der Grubbs-I-Katalysator **1** direkt hinzugegeben und somit mit dem nun freien Carben zu dem entsprechenden Grubbs-II-Katalysator umgesetzt. Durch diese Art der Reaktionsführung kann die Isolierung der oxidations- und hydrolyseempfindlichen Carbene umgangen werden.

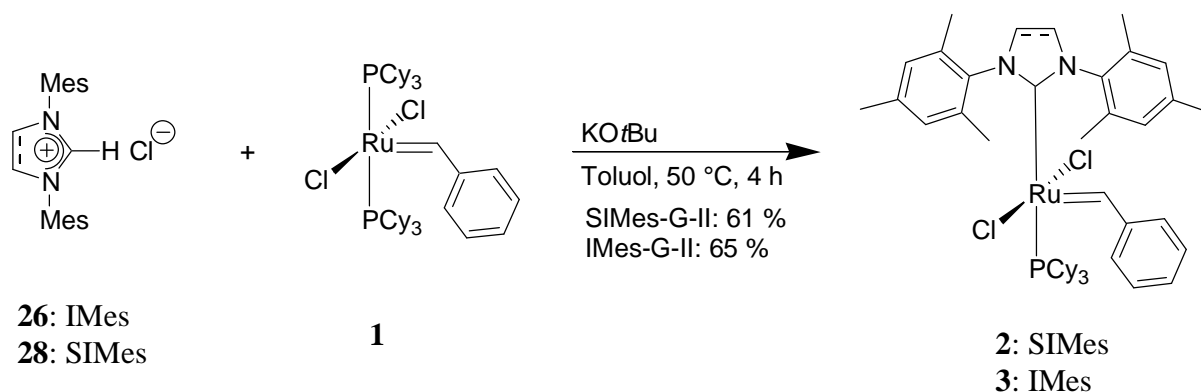


Abbildung 40: Darstellung der symmetrischen Grubbs-II-Katalysatoren **2** und **3**.

Im Gegensatz zur Literatur erfolgte die Aufreinigung der Katalysatoren durch Flashchromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester (10:1) als Laufmittel. Durch anschließendes Waschen mit *n*-Pentan erhielt man schließlich ein gut handhabbares feines Pulver als Produkt.

3.1.2 Synthese des Hoveyda-Katalysators **8**, sowie Versuche zur Synthese des Hoveyda-Katalysators **22**

Die Synthese des Hoveyda-Katalysators **8** wurde zuerst von Grela publiziert.⁶⁸ In der vorliegenden Arbeit erfolgte die Darstellung dieser Verbindung analog zu dessen vorgestellter Route.

Der erforderliche Prächelatlignand 2-Isopropoxy-5-nitrostyrol **31** ist, ausgehend von 2-Hydroxy-5-nitro-benzaldehyd **29**, in zwei Stufen gut zugänglich. In der ersten Stufe erfolgt die Veretherung mit 2-Iodpropan zu dem 2-Isopropoxy-5-nitrobenzaldehyd **30**. Die anschließende Umsetzung in einer Wittig-Reaktion liefert schließlich das 2-Isopropoxy-5-nitrostyrol **31** in befriedigender Ausbeute.

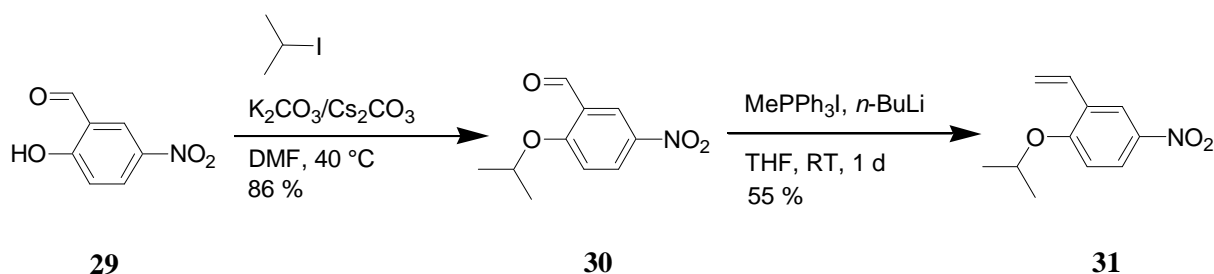


Abbildung 41: Syntheschema zur Darstellung Prächelatlignanden 2-Isopropoxy-5-nitrostyrol **31**.

Zur Synthese des Hoveyda-Katalysators **8** wird der Grubbs-II-Katalysator **2** mit dem Prächelatligen 2-Isopropoxy-5-nitrostyrol **31** und CuCl als Phosphinfänger in siedendem Dichlormethan umgesetzt. Die Aufreinigung des Produktes erfolgt durch Flash-chromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester (5:2) als Laufmittel und anschließendem Waschen mit *n*-Pentan.

Grela beschreibt in seiner Publikation den Hoveyda-Katalysator **8** als stabil und dessen Chromatographie als unproblematisch. In der vorliegenden Arbeit zeigte sich jedoch, dass der Komplex zwar problemlos an der Luft zu handhaben war, dieser sich aber bei der Chromatographie merklich zersetzte. Anscheinend wird die Koordination des Isopropoxyethers an das Ruthenium durch die *para*-ständige Nitrogruppe dermaßen geschwächt, dass es an Kieselgel zu einer Dekomplexierung und somit zur Zersetzung des Komplexes kommen kann. Die mäßige Ausbeute von 48 % ist daher in erster Linie auf die problematische Aufreinigung zurückzuführen. Somit ist die höhere Aktivität des Hoveyda-Katalysators **8** im Vergleich zum Hoveyda-Katalysator **6** durch eine verringerte Stabilität erkauft.

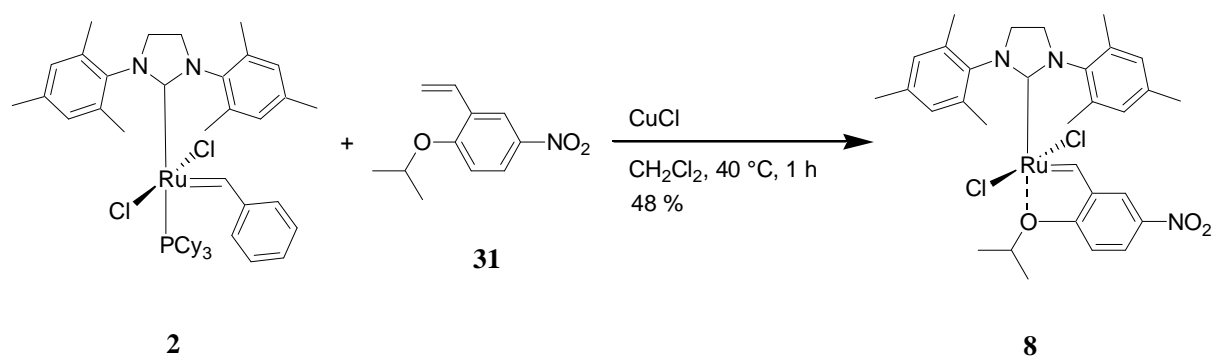


Abbildung 42: Darstellung des Hoveyda-Katalysators **8**.

Die analoge Umsetzung des Grubbs-II-Katalysators **3** mit dem Prächelatligen 2-Isopropoxy-5-nitrostyrol **31** und CuCl als Phosphinfänger in siedendem Dichlormethan gelang nicht.

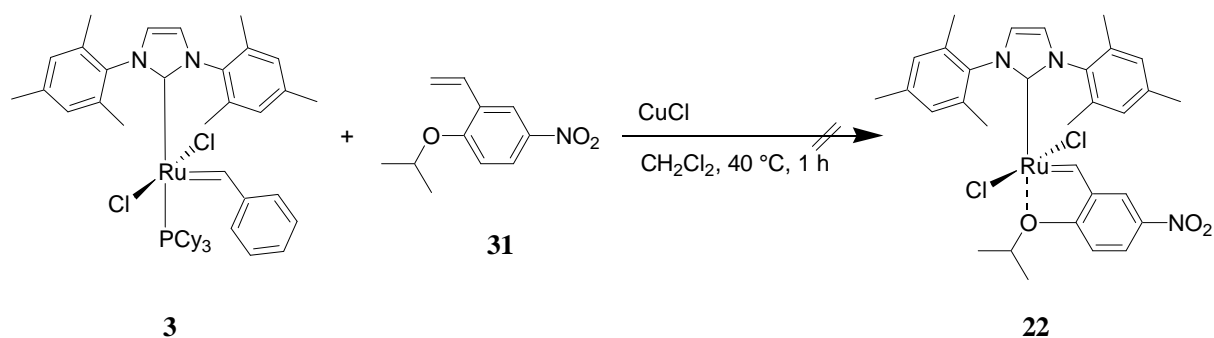


Abbildung 43: Versuch der Darstellung des Hoveyda-Katalysators **22**.

Zwar war bei einer DC-Reaktionskontrolle das Verschwinden des Substanzflecks des eingesetzten Grubbs-II-Katalysators **3** und auch das Entstehen eines für Hoveyda-Katalysatoren charakteristischen grünen Substanzflecks zu erkennen, aber sämtliche Versuche zur Isolierung des Produktes scheiterten.

Dabei wurde als erstes – analog zur Synthese des Hoveyda-Katalysators **8** – versucht, das Produkt chromatographisch aufzureinigen. Es konnte jedoch beobachtet werden, wie sich das zunächst grüne Band braun verfärbte und man erhielt ein nicht zu charakterisierendes zersetztes Produkt. Als nächstes wurde versucht, das Produkt durch Extraktion zu isolieren. Aber auch hier wurden lediglich nicht zu charakterisierende Produkte erhalten.

Da es sich bei dem Hoveyda-Katalysator **22** um eine sehr empfindliche Substanz zu handeln schien, für die ADMET-Polymerisation aber robuste Katalysatoren erforderlich sind, wurden an dieser Stelle die Versuche zu dessen Darstellung eingestellt.

3.1.3 Versuch zur Synthese des unsymmetrischen Grubbs-II-Katalysators (SIMes-Me-G-II) **23**

Bei dem unsymmetrischen Grubbs-II-Katalysator **23** handelt es sich um eine bekannte Verbindung.^{150,151} Der bei der Synthese eingesetzte unsymmetrische NHC-Ligand **35** lässt sich durch verschiedene Routen darstellen. Die in dieser Arbeit angewandte ist die präparativ einfachste und kürzeste der beschriebenen Routen.¹⁵⁰ Hier wird in der ersten Stufe kommerziell erhältliches *N*-Methyl-ethylendiamin **33** in einer Buchwald-Hartwig-Kupplung mit Bromesitylen **32** umgesetzt. Dabei erhält man in guter Ausbeute das unsymmetrische Diamin **34**. Dieses lässt sich ohne Probleme unter Standard-Ringschlussbedingungen mit

ortho-Ameisensäuretriethylester zu dem unsymmetrischen Imidazoliniumchlorid (SIMes-Me·HCl) **35** in sehr guten Ausbeuten cyclisieren.

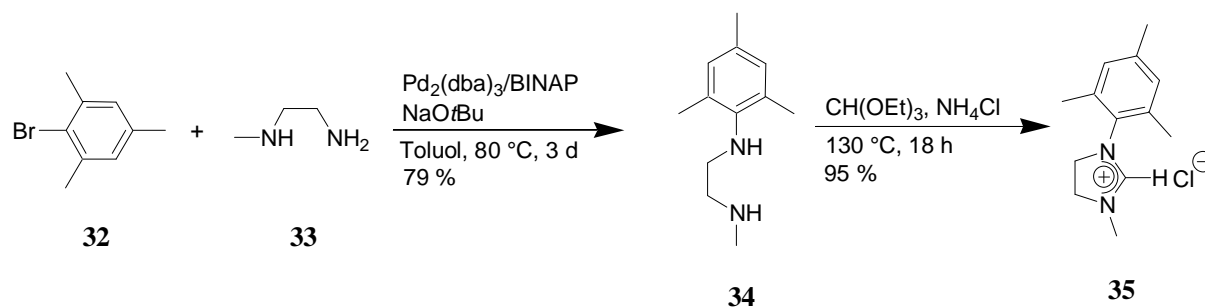


Abbildung 44: Syntheschema zur Darstellung des unsymmetrischen Imidazoliniumchlorids (SIMes-Me·HCl) **35**.

Gemäß der Literatur sollte die anschließende Synthese des unsymmetrischen Grubbs-II-Katalysators **23** kein Problem darstellen.

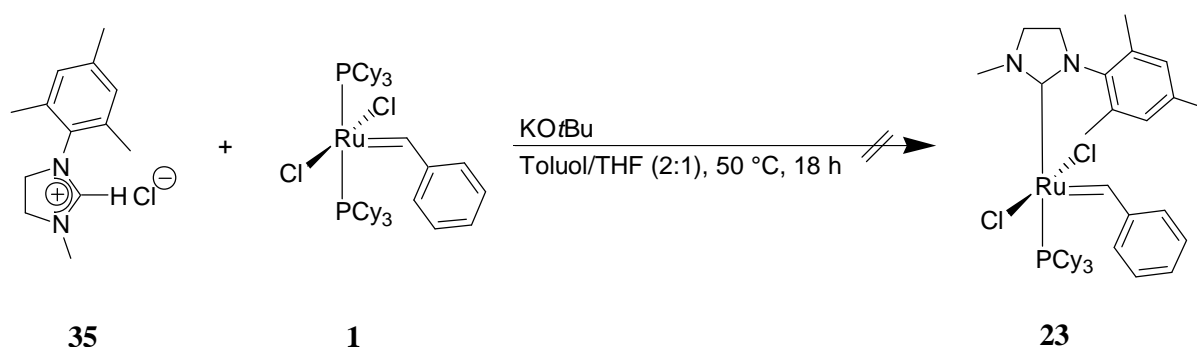


Abbildung 45: Versuch der Darstellung des unsymmetrischen Grubbs-II-Katalysators **23** über die Route des freien NHC-Carbens.

Dazu wurde das Imidazoliniumchlorid **35** in Toluol suspendiert und mit KOtBu zur Deprotonierung für 30 min. bei 35°C gerührt. Dabei war zu beobachten, wie die zunächst stark trübe Suspension annähernd klar wurde. Danach erfolgte die Zugabe von Grubbs-I **1**.¹⁵¹ Erfahrungsgemäß dauert die Umsetzung von Grubbs-I **1** mit einem NHC-Carben unter den gewählten Reaktionsbedingungen zu dem entsprechenden Grubbs-II-Katalysator maximal 4 h. Doch die DC-Reaktionskontrolle zeigte in dem vorliegenden Fall nach dieser Zeit keinen Umsatz. Aus diesem Grund wurde der Ansatz über Nacht weiter gerührt und erst dann aufgearbeitet. Die ^{31}P -NMR-Charakterisierung des Rohproduktes wies aber lediglich eine für Grubbs-I **1** charakteristische Resonanz bei 36.61 ppm auf. Da in der Literatur von keinerlei

Problemen bei der Synthese unsymmetrischer Grubbs-II-Katalysatoren berichtet wird, und sich auch erfahrungsgemäß die Synthese von symmetrischen Grubbs-II-Katalysatoren unter den angewandten Reaktionsbedingungen problemlos durchführen lässt, wurde der Ansatz ein zweites Mal unter identischen Bedingungen durchgeführt. Aber auch diesmal konnte lediglich Grubbs-I **1** zurückgewonnen werden. Aus diesem Grund wurde versucht, die Reaktionsbedingungen zu variieren. Als erstes wurde das Lösungsmittel gewechselt und anstelle von Toluol *n*-Hexan verwendet.¹⁵⁰ Da dies nicht den gewünschten Erfolg erbrachte, wurde das Lösungsmittel erneut geändert und ein Gemisch aus Toluol/THF (2:1) eingesetzt. Aber auch hier konnte lediglich Grubbs-I **1** zurückgewonnen werden. Da auch eine Erwärmung der Reaktion auf 50 °C zu keiner Produktbildung führte, wurden an dieser Stelle die Versuche zur Synthese des unsymmetrischen Grubbs-II-Katalysators **1** über die Route des freien NHC-Carbens abgebrochen.

Warum es unter diesen Bedingungen nicht gelang, den in der Literatur beschriebenen unsymmetrischen Grubbs-II-Katalysator **23** darzustellen, bleibt rätselhaft. Im ersten Schritt der *in situ* Generierung des freien Carbenliganden war zu beobachten, wie die zunächst stark trübe Suspension innerhalb von 30 min. annähernd klar wurde. Dies ist in der Regel ein deutlicher Hinweis auf die erfolgte Deprotonierung des Imidazoliniumchlorids durch KO^tBu. Der anschließende Ligandenaustausch von PCy₃ durch das freie unsymmetrische NHC-Carben sollte in dem vorliegenden Fall - aufgrund des geringeren sterischen Anspruchs im Vergleich mit den gebräuchlichen SIMes- und IMes-Carbenen - sogar schneller als bei der Synthese symmetrischer Grubbs-II-Katalysatoren **2** und **3** erfolgen. Jedoch wurde jedes Mal lediglich der eingesetzte Grubbs-I **1** annähernd quantitativ zurückgewonnen.

Aus diesem Grund wurde nach einer alternativen Route zur Grubbs-II-Synthese gesucht. Dies führte zu einer Publikation von Hoveyda, in der dieser NHC-Silber-Komplexe zur Synthese chiraler Hoveyda-Katalysatoren einsetzt.¹⁵² Die Verwendung von NHC-Silber-Komplexen bei der Grubbs-II-Synthese würde mehrere Vorteile bieten. Zum einen könnte so auf die Verwendung des freien Carbens (einer recht empfindlichen Spezies) verzichtet werden. Zum anderen könnte das bei dem Ligandenaustausch freiwerdende AgCl als weiche Lewis-Säure wirken und somit als Phosphinfänger dienen. Dies könnte möglicherweise eine zusätzliche Triebkraft zur Bildung des Grubbs-II-Katalysators **23** sein.

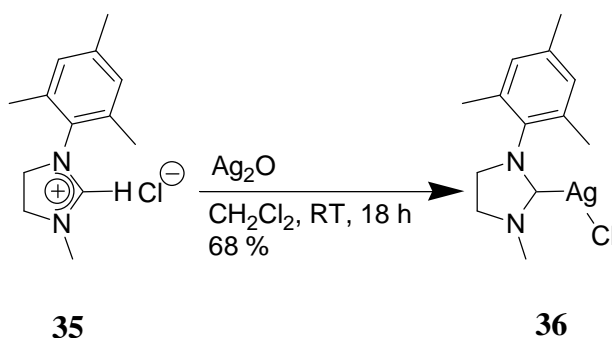


Abbildung 46: Darstellung des unsymmetrischen NHC-Silber-Komplexes **36**.

Die Synthese des unsymmetrischen NHC-Silber-Komplexes **36** erfolgte in Anlehnung an eine Literaturvorschrift.¹⁵³ Dazu wurde das Imidazoliniumchlorid **35** in Dichlormethan gelöst und unter striktem Ausschluss von Licht mit Ag_2O über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde die Suspension filtriert und eingengt. Nach Zugabe von *n*-Pentan fiel das Produkt aus und konnte abfiltriert werden. Dabei wurde das Produkt **36** in einer guten Ausbeute von 68 % erhalten.

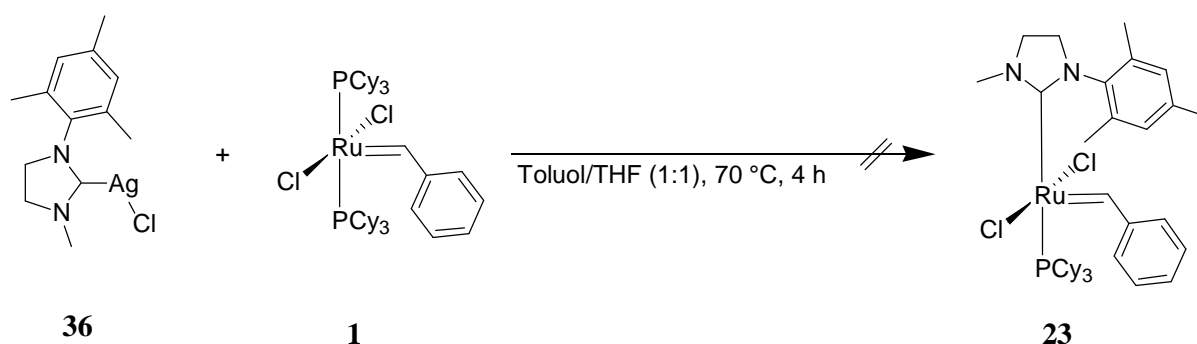


Abbildung 47: Versuch der Darstellung des unsymmetrischen Grubbs-II-Katalysators **23** über die Route des NHC-Silber-Komplexes **36**.

Zur Darstellung des unsymmetrischen Grubbs-II-Katalysators **23** wurde zunächst der Grubbs-I-Katalysator **1** in einer Mischung aus Toluol/THF (1:1) gelöst. Nach Zugabe des NHC-Silber-Komplexes **36** wurde die Mischung auf 70 °C erwärmt und für 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Im Verlauf dieser Zeit konnte eine Änderung der Farbe von dunkel violett nach rötlich braun beobachtet werden. Eine DC-Reaktionskontrolle zeigte, dass der Grubbs-I-Katalysator **1** vollständig umgesetzt worden war und mehrere neue Substanzflecken entstanden waren. Nach anschließender Aufarbeitung und Reinigung durch

Flashchromatographie konnten jedoch lediglich nicht zu charakterisierende zersetzte Produkte erhalten werden. Auch eine Wiederholung des Experiments bei niedrigeren Temperaturen (30 °C, 50 °C) führte zu keiner Produktbildung.

Möglicherweise war einer der postulierten Vorteile der Route zur Grubbs-II-Synthese über die Verwendung von NHC-Silber-Komplexen die Ursache für die Zersetzung des Grubbs-I-Katalysators **1**: nämlich die Eigenschaft als Phosphinhänger. Grubbs-II-Katalysatoren enthalten als wichtiges Molekülmerkmal einen PCy₃ Liganden. Sollte dieser durch die weiche Lewis-Säure AgCl komplexiert werden, würde dies zur Zersetzung der Verbindung führen. Da es in der Literatur kein Beispiel für die Synthese von Grubbs-II-Katalysatoren durch NHC-Silber-Komplexe gibt, wurde diese Route nicht weiterverfolgt und an dieser Stelle die Syntheseveruche zur Darstellung des unsymmetrischen Grubbs-II-Katalysators **23** abgebrochen.

3.1.4 Synthese der unsymmetrischen Grubbs-II-Katalysatoren (IMes-Me-G-II) **41 und (IMes-*i*Pr-G-II) **42****

Da die Synthese des unsymmetrischen Grubbs-II-Katalysators **23** mit dem gesättigten NHC **35** nicht gelang, sollte untersucht werden, ob das ungesättigte Analogon **39** nicht besser zugänglich ist. Prinzipiell müsste dies möglich sein, da von Fürstner eine Reihe ähnlicher Grubbs-II-Katalysatoren beschrieben worden sind.¹⁴⁹

Zur Synthese der unsymmetrischen Imidazoliumiodide **39** und **40** erfolgte in der ersten Stufe die Darstellung des Mesitylimidazols **38** durch eine Kupplung von Mesitylbromid **32** mit Imidazol **37**. In der Literatur sind verschiedene Beispiele für die Kupfer-katalysierte Kupplung von Imidazol **37** mit Arylhalogeniden beschrieben.^{154,155} Die verwendeten Reaktionsbedingungen sind alle recht drastisch, dennoch werden in der Regel gute bis sehr gute Ausbeuten erzielt. Allerdings gibt es kein Beispiel für die Kupplung von Imidazol **37** mit Mesitylbromid **32**.

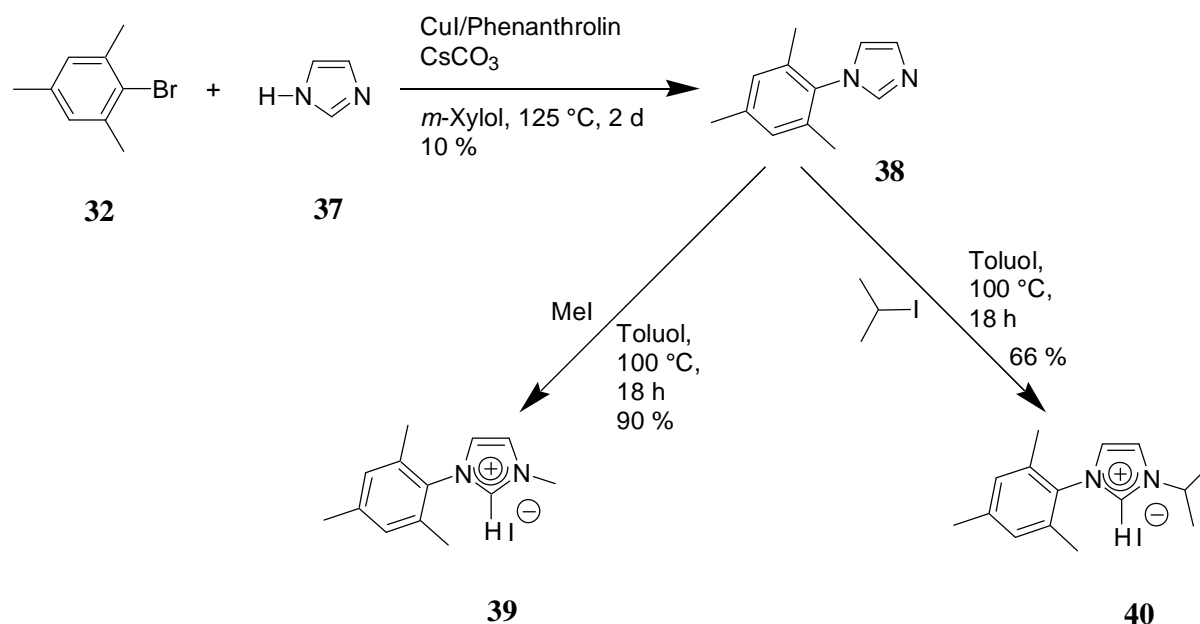


Abbildung 48: Syntheschema zur Darstellung der unsymmetrischen Imidazoliumiodide (IMes-Me·HI) **39** und (IMes-*i*Pr·HI) **40**.

Die Darstellung des Mesitylimidazols **38** erfolgte daher nach einer abgewandelten Literaturvorschrift.¹⁵⁵ Dazu wurden Mesitylbromid **32** und Imidazol **37** in *m*-Xylole suspendiert und nacheinander CuI, Phenanthrolin und CsCO₃ hinzugegeben. Nachdem die Suspension für 2 d bei 125 °C gerührt worden war, wurde diese aufgearbeitet. Die anschließende säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester (1:9) als Laufmittel lieferte das Produkt in einer mäßigen Ausbeute von 10 %.

Der Grund für die niedrige Ausbeute liegt vermutlich an dem verwendeten Kupplungspartner Mesitylbromid **32**. Bei diesem handelt es sich um einen sterisch anspruchsvollen deaktivierten Bromaromaten. Aus den Tabellen in der Literatur mit Beispielen zur Kupfer-katalysierten Kupplung von Imidazol **37** mit Arylhalogeniden ist ersichtlich, dass die Ausbeute signifikant vom Substitutionsmuster der verwendeten Arylhalogenide abhängt. Diese Tatsache ist ebenfalls aus Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen bekannt.

Die Synthese des Imidazoliumiodids **39** erfolgte nach einer abgewandelten Literaturvorschrift durch Umsetzung von Mesitylimidazol **38** mit Methyljodid in Toluol bei 100 °C.¹⁵⁶ Beim Rühren über Nacht fielen weiße Flocken aus. Nachdem der Ansatz auf Raumtemperatur

abgekühlt worden war, wurden diese abfiltriert und mit Diethylether nachgewaschen. Dabei erhielt man das Produkt (IMes-Me-HI) **39** in einer sehr guten Ausbeute von 90 %.

Bei der analogen Umsetzung mit 2-Iodpropan fiel beim Rühren über Nacht deutlich weniger Niederschlag aus. Aus diesem Grund wurde das Toluol abdestilliert und der ölige Rückstand mit Diethylether versetzt. Nach längerem Rühren fielen auch hier weiße Flocken aus, die abfiltriert wurden. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Rohproduktes zeigte jedoch, dass das gewünschte Produkt **40** noch erheblich verunreinigt war. Aus diesem Grund erfolgt eine säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel mit Methanol/CHCl₃ (1:15) als Laufmittel, die zu einer guten Ausbeute des Imidazoliumiodids (IMes-*i*Pr-HI) **40** von 66 % führte.

Die Darstellung der unsymmetrischen Grubbs-II-Katalysatoren (IMes-Me-G-II) **41** und (IMes-*i*Pr-G-II) **42** wurde analog zu der des symmetrischen Grubbs-II-Katalysators **3** durchgeführt.¹⁴⁹ Allerdings wurde hier auf Grund der schlechten Löslichkeit der Imidazoliumiodide anstelle von Toluol als Lösungsmittel THF verwendet. Durch eine DC-Reaktionskontrolle konnte beobachtet werden, dass der Grubbs-I-Katalysator **1** bereits nach 2 h vollständig umgesetzt worden war und sich jeweils ein neuer Substanzfleck gebildet hatte. Nach anschließender Aufarbeitung erfolgte die Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester (5:2) als Laufmittel.

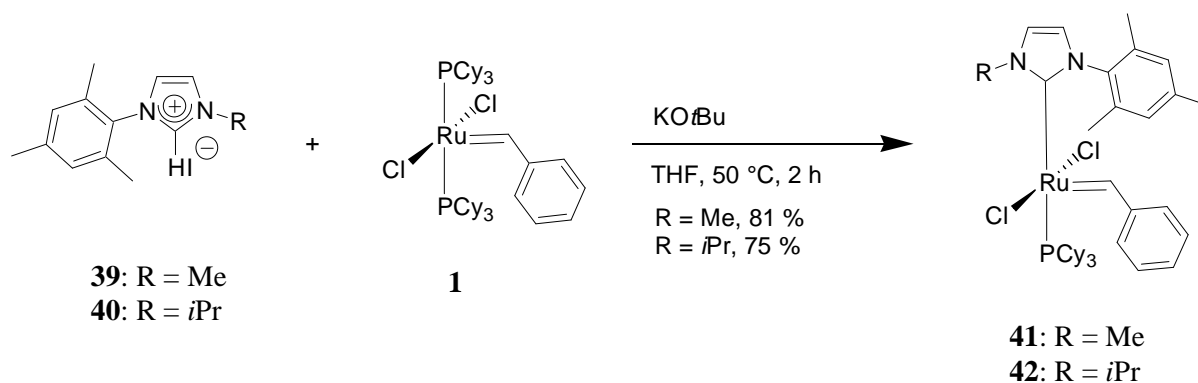


Abbildung 49: Darstellung der unsymmetrischen Grubbs-II-Katalysatoren (IMes-Me-G-II) **41** und (IMes-*i*Pr-G-II) **42**.

Der Grubbs-II-Katalysator (IMes-Me-G-II) **41** konnte anhand der charakteristischen Signale im ¹H-NMR Spektrum bei 19.13 ppm für das Benzylidenproton und im ³¹P-NMR Spektrum bei 35.12 ppm für den PCy₃-Liganden nachgewiesen werden. Jedoch gelang es nicht, den

Grubbs-II-Katalysator **41** in reiner Form zu erhalten. Dieser war auch nach mehrfacher Chromatographie immer noch stark verunreinigt. Ferner zeigte sich, dass sich die Verbindung in Lösung innerhalb weniger Stunden zersetzte, was durch eine Farbänderung von rotviolett nach dunkelbraun zu beobachten war. Diese Zersetzung ist auch anscheinend der Grund, warum es nicht gelang, eine saubere Fraktion der Verbindung zu erhalten.

Im Gegensatz dazu konnte der Grubbs-II-Katalysator (IMes-*i*Pr-G-II) **42** nach Flashchromatographie und anschließendem Waschen mit *n*-Pentan als feines Pulver in hoher Reinheit erhalten werden. Die Verbindung konnte eindeutig durch das für Grubbs-II-Katalysatoren typische Signale im ^1H -NMR Spektrum bei 19.16 ppm für das Benzylidenproton nachgewiesen werden. Ferner ist im ^{31}P -NMR Spektrum ausschließlich bei 35.91 ppm das für den PCy_3 -Liganden charakteristische Signal zu erkennen.

Die geringere Stabilität des unsymmetrischen Grubbs-II-Katalysators **41** im Vergleich mit **42** liegt vermutlich an dem geringeren sterischen Anspruch der Methyl-Gruppe in **41** im Vergleich mit der Isopropyl-Gruppe in **42**. Anscheinend ist für die Stabilität von Grubbs-Katalysatoren ein gewisses Minimum an sterischer Abschirmung des Ruthenium-Zentrums erforderlich, um so die Zersetzung über einen bimolekularen Mechanismus zu unterdrücken.⁶⁰ Dieses Mindestmaß wird offenbar durch die Isopropylgruppe des NHC-Liganden **40** gerade erfüllt, wohingegen die Methylgruppe des NHC-Liganden **39** den Grubbs-II-Katalysator **41** vermutlich nicht mehr ausreichend stabilisieren kann.

3.2 Versuche zur Optimierung des Reaktionsprotokolls der ADMET-Polymerisation

Die Optimierung der Reaktionsbedingungen der ADMET-Polymerisation, sowie die Untersuchung der Aktivität der zuvor dargestellten Katalysatoren, sollte zunächst anhand des Monomers 1,4-Di(2-ethylhexyl)-2,5-divinylbenzol **19** durchgeführt werden. Dieses bietet gegenüber dem leichter darzustellenden Monomer 1,4-Di(2-ethylhexyloxy)-2,5-divinylbenzol **20** den Vorteil, dass das Monomer **19** in *ortho*-Position zur Vinyl-Gruppe über keine Ether-Funktion verfügt. Dieses Strukturmerkmal könnte in sich die Gefahr bergen, dass es bei der Katalyse zu einer Koordination des Ethers an das Rutheniumzentrum des Katalysators und somit zu dessen Inhibierung kommt. Bei 1,4-Di(2-ethylhexyl)-2,5-divinylbenzol **19** hingegen handelt es sich um eine reine Kohlenwasserstoff-Verbindung, die außer den beiden Vinyl-Gruppen über keine weiteren funktionellen Gruppen verfügt. Damit ist sichergestellt, dass es bei der Optimierung der ADMET-Polymerisation zu keiner Beeinflussung des Katalysators durch das Monomer kommt.

3.2.1 Synthese und Charakterisierung von Poly[2,5-di(2-ethylhexyl)-*p*-phenylen-vinyl] **49**

3.2.1.1 Allgemeine Vorbetrachtungen zur Monomersynthese

In der ADMET-Polymerisation sind als Monomere hochreine Divinylene erforderlich. Zum einen können die eingesetzten Katalysatoren durch Verunreinigungen inhibiert werden und zum anderen ist ein einheitliches Edukt im Hinblick auf die Kondensationsprodukte von entscheidender Wichtigkeit.

Dabei ist insbesondere darauf zu achten, dass das Monomer nicht mit Monovinylene verunreinigt ist, da dies zu einem Abbruch der Polymerisation führen würde. Aus diesem Grund muss eine Syntheseroute eingesetzt werden, die ausschließlich das gewünschte Divinyl liefert, beziehungsweise die Möglichkeit zur leichten Abtrennung von Monovinylene-Verunreinigungen bietet.

Diese Anforderungen werden von der Wittig-Reaktion erfüllt. Bei dieser Reaktion erhält man aus einem Aldehyd ein Vinyl. Dies sind zwei Verbindungen, die sich bezüglich ihrer

Polarität stark unterscheiden, wodurch sich die Möglichkeit zur effektiven Aufreinigung des Monomers durch Chromatographie eröffnet. Die Synthese eines hochreinen Divinylens setzt ein ebenfalls hochreines Dialdehyd voraus. Daher ist der zentrale Schritt in der Monomersynthese die Darstellung des Dialdehyds.

3.2.1.2 Synthese des Monomers 1,4-Di(2-ethylhexyl)-2,5-divinylbenzol **19**

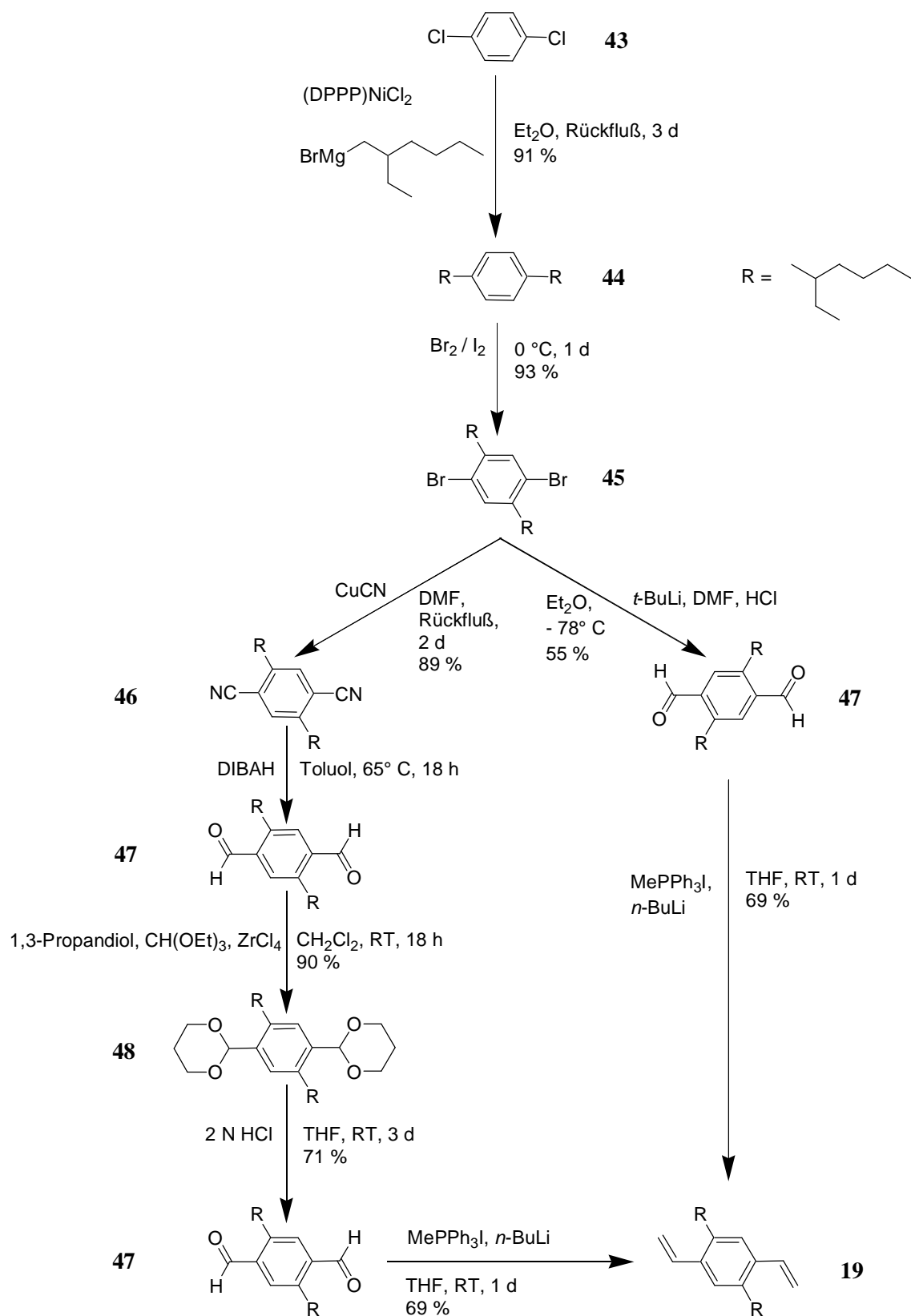


Abbildung 50: Syntheserouten zur Darstellung von 1,4-Di(2-ethylhexyl)-2,5-divinylbenzol **19**.

Die Synthese eines 1,4-Di(alkyl)-2,5-divinylbenzols ist in der Literatur beschrieben.²⁹ Bei dieser bekannten Syntheseroute wird das Dialdehyd durch Reduktion eines Dinitrils mit DIBAH erhalten. Allerdings bereitete diese Vorgehensweise in der vorliegenden Arbeit, insbesondere bei größeren Ansätzen, erhebliche Probleme. Nur selten konnte nach der Reduktion ein sauberes Dialdehyd erhalten werden. Häufig war dieses noch mit Monoaldehyd verunreinigt. Aufgrund sehr ähnlicher Polaritäten ließ sich das Produkt auch nicht chromatographisch aufreinigen. Aus diesem Grund wurde diese Syntheseroute in der vorliegenden Arbeit modifiziert und wird im Folgenden unter dem Begriff „Dinitril-Route“ näher erläutert. Ferner wurde eine alternative Syntheseroute ausgearbeitet. Diese wird unter dem Begriff „Lithiierungs-Route“ näher beschrieben werden.

Ausgehend von 1,4-Dichlorbenzol **43** wurden zunächst durch eine Kumada-Kupplung in Diethylether mit 2-Ethylhexyl-magnesiumbromid in Gegenwart von (DPPP)NiCl₂ als Katalysator die beiden Löslichkeitsgruppen in sehr guter Ausbeute eingeführt.¹⁵⁷ Die anschließende Aufreinigung des Produktes **44** erfolgte durch Vakuumdestillation, so dass Ansätze im Multigramm-Maßstab problemlos durchgeführt werden können.

Die darauf folgende Bromierung erfolgte unter striktem Ausschluss von Licht in Substanz mit Iod als Katalysator und lieferte das gewünschte 1,4-Di(2-ethylhexyl)-2,5-dibrombenzol **45**.¹⁵⁷ Allerdings enthielt das Produkt, trotz eines Überschusses an Brom, bisweilen einen nicht zu vernachlässigbaren Anteil an monobromiertem Produkt. Da die beiden Verbindungen chromatographisch nicht getrennt werden konnten, musste gegebenenfalls nachbromiert werden.

Wie eingangs erwähnt und in Abbildung **50** dargestellt, ist der Schritt zur Darstellung des Dialdehyds **47** bei der Monomersynthese von zentraler Bedeutung. Dazu wurden in der vorliegenden Arbeit zwei verschiedene Syntheserouten angewendet. Zum einen die „Dinitril-Route“²⁹ und zum anderen die „Lithiierungs-Route“.¹⁵⁸ Diese beiden Routen werden im Folgenden näher besprochen.

Die „Dinitril-Route“:

Bei der „Dinitril-Route“ wurde in einem ersten Reaktionsschritt ausgehend vom Dibromid **45** durch Reaktion mit Kupfercyanid für 2 d in siedendem DMF das Dinitril **46** dargestellt.¹⁵⁷

Allerdings macht der Überschuss an toxischem Kupfercyanid und die Verwendung des polaren, hochsiedenden Lösungsmittels DMF die Aufarbeitung schwierig. Die im Anschluss daran vorgenommene Säulenchromatographie des Rohproduktes an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester (15:1) als Laufmittel lieferte das gewünschte Dinitril **46** in einer sehr guten Ausbeute von 89 %.

Die anschließende Reduktion mit DIBAH in Toluol bei Raumtemperatur lieferte nach Hydrolyse durch Methanol/Wasser das gewünschte Dialdehyd **47**.²⁹ Allerdings ließ sich im Gegensatz zur Literatur das Produkt nicht in reiner Form erhalten, sondern war fast immer ein Gemisch aus Dinitril, Monoaldehyd und Dialdehyd. Auch eine Variation der Reaktionsbedingungen durch Erhöhen der Reaktionstemperatur auf 65 °C und Verlängern der ursprünglichen Reaktionszeit von 18 h auf 24 h brachte keine Verbesserung der Ausbeute an Dialdehyd. Jedoch ließ sich die Aufarbeitung durch Verwendung eines 2 N HCl/Methanol Gemisches zu Hydrolyse wesentlich vereinfachen, da hier die entstehenden Aluminiumhydroxide vollständig gelöst werden und man so eine saubere Phasentrennung erhält. Die anschließende Isolierung des reinen Dialdehyds **47** gelang aber trotz mehrfacher Versuche zur Aufreinigung nicht.

Die Probleme mit der Abtrennung des Monoaldehyds vom Dialdehyd hängen damit zusammen, dass die Moleküle der zu trennenden Stoffe sehr ähnlich sind. Die Polarität der Moleküle wird durch die beiden *para*-ständigen 2-Ethylhexyl-Löslichkeitsgruppen dominiert. Ob nun ein oder zwei kleine Aldehyd- beziehungsweise Nitril-Gruppen vorhanden sind, scheint ein relativ unbedeutendes Strukturdetail zu sein, welches daher eine Separation durch Chromatographie unmöglich macht.

Die Polarität einer funktionellen Gruppe kann jedoch leicht durch deren Derivatisierung verändert werden. Eine Möglichkeit, die sich hier besonders anbietet, ist die reversible Einführung einer Schutzgruppe, die nach der erfolgten Trennung der verschiedenen Substanzen wieder abgespalten werden kann. Für diesen Zweck wurde in der vorliegenden Arbeit das Dialdehyd **47** in das Diacetal **48** umgewandelt.

Dies gelang durch Umsetzen mit 1,3-Propandiol in Gegenwart von *ortho*-Ameisensäure-triethylester und Zirkontetrachlorid in Dichlormethan.¹⁵⁹ Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und man erhielt nach extraktiver Aufarbeitung das Produkt in einer sehr guten Ausbeute von 90 %. Das vorliegende Reaktionsprotokoll zeichnet sich durch die sehr milden Reaktionsbedingungen aus, da hier durch die Verwendung von *ortho*-Ameisen-

säuretriethylester als „Wasserränger“ auf den Einsatz eines Wasserabscheiders und somit auf die sonst üblichen hohen Reaktionstemperaturen verzichtet werden kann. Die großen Acetalringe bewirken ein stark unterschiedliches Retentionsverhalten der einfach und beidseitig acetalisierten Dialdehyde, wodurch das gewünschte Produkt **48** durch anschließende Chromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester/Triethylamin (20:2:0.5) als Laufmittel in hoher Reinheit erhalten werden konnte.

Nachdem durch Verwenden einer Schutzgruppe zur Veränderung der Polarität die erfolgreiche Trennung gelungen war, musste diese in einem folgenden Schritt wieder entfernt werden. Dies geschah durch Hydrolyse mit 2 N HCl in THF als Lösungsmittel bei Raumtemperatur. Da es sich hierbei um ein Zweiphasensystem handelt, musste intensiv gerührt werden, um einen emulsionsähnlichen Zustand zu erreichen. Bei langsamerem Rühren sowie bei Verwendung von Diethylether anstelle von THF als Lösungsmittel sank die Reaktionsgeschwindigkeit beträchtlich. Allerdings war auch nach 3 d der Umsatz nach einer DC-Reaktionskontrolle immer noch nicht vollständig. Daher wurde das Dialdehyd **47** säulenchromatographisch mit Cyclohexan/Essigester (40:1) als Laufmittel isoliert und der noch nicht vollständig hydrolysierte Rest der nächsten Hydrolyse zugeführt. Somit konnte durch die Anwendung einer Derivatisierung das Trennproblem gelöst werden. Um ein Dialdehyd mit möglichst hoher Reinheit zu erhalten, wurde **47** zweimal nacheinander chromatographiert.

Die „Lithierungs-Route“:

Es ist bekannt, dass Arylbromide mit Alkyllithium-Verbindungen in einem Brom-Lithium-Austausch reagieren.¹⁶⁰ Durch anschließende Umsetzung mit DMF und saurer Aufarbeitung erhält man die entsprechende Arylaldehyd-Verbindung.¹⁶¹

Der erste Versuch zur Umsetzung des Dibromids **45** mit einem großen Überschuss *t*-BuLi (4 eq) bei -78 °C und anschließendem Quenchen mit DMF lieferte nach saurer Aufarbeitung lediglich die Monoaldehyd-Verbindung.

Eine Literaturrecherche führte zu einer Publikation, die sich genau mit der Problematik der Synthese *para*-ständiger Dialdehyde beschäftigt.¹⁵⁸ Die Autoren verwenden eine sequentielle Doppellithierung. Dabei wird in einem ersten Schritt das entsprechende Dibromid mit BuLi (die Autoren untersuchen *n*-BuLi, *sec.*-BuLi und *t*-BuLi) umgesetzt und anschließend DMF

zugegeben. In einem zweiten Schritt erfolgt die erneute Zugabe von BuLi und Quenchen mit DMF. Erst danach erfolgt die saure Hydrolyse, wodurch man das gewünschte Dialdehyd erhält. Durch diese sequentielle Reaktionsführung wird im ersten Schritt durch die Zugabe von DMF die negative Ladung weiter vom aromatischen Kern wegbewegt und so der zweite Brom-Lithium-Austausch ermöglicht.

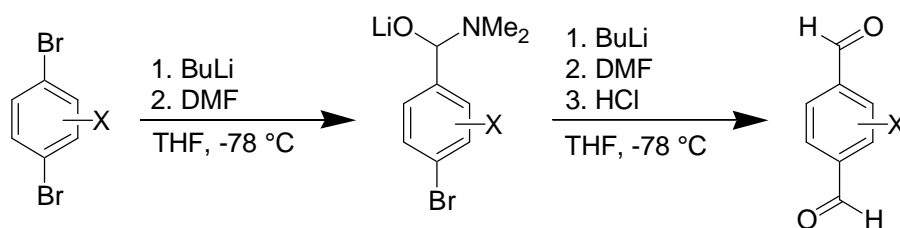


Abbildung 51: Sequentielle Doppellithiierung zur Darstellung *para*-ständiger Dialdehyde.

In Anlehnung an diese Literaturvorschrift wurde das Dibromid **45** bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Diethylether zunächst mit 2.2 Äquivalenten *t*-BuLi als Lithiierungsreagenz umgesetzt. Nachdem die Lösung für 1 h bei dieser Temperatur gerührt worden war, erfolgte die Zugabe von 2.5 Äquivalenten DMF und die Lösung wurde für weitere 30 min. bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nach erneuter Zugabe von 4.4 Äquivalenten *t*-BuLi und Rühren für 1 h gab man schließlich 5 Äquivalente DMF hinzu. Die Reaktion wurde langsam über Nacht auf Raumtemperatur aufgewärmt und man erhielt nach anschließender saurer Hydrolyse mit 2 N HCl ein Produktgemisch aus Monoaldehyd und Dialdehyd. Durch zweimalige säulenchromatographische Aufreinigung des Rohproduktes an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester (40:1) als Laufmittel ließ sich der gewünschte Dialdehyd **47** in 55 %-iger Ausbeute in hoher Reinheit isolieren.

Aufgrund der niedrigen Ausbeute und der Tatsache, dass neben dem gewünschten Produkt **47** auch Monoaldehyd entstanden war, wurde versucht, die Reaktionsbedingungen zu optimieren. Als erstes wurde *t*-BuLi durch *n*-BuLi/TMEDA ersetzt. Dies führte aber zu einer noch schlechteren Ausbeute von 31%. In einem weiteren Experiment wurde DMF durch *N*-Formylpiperidin als Formylierungsreagenz ersetzt; als Lithiierungsreagenz wurde wieder *t*-BuLi verwendet. Aber auch hier konnte die Ausbeute nicht verbessert werden: das Produkt **47** wurde in einer mäßigen Ausbeute von 45 % erhalten. Da es nicht gelang, die

Produktausbeute zu erhöhen, wurden an dieser Stelle die Versuche zur Optimierung der Reaktionsbedingungen abgebrochen.

Vergleicht man abschließend die „Dinitril-Route“ mit der „Lithiierungs-Route“, so lässt sich sagen, dass die „Lithiierungs-Route“ trotz der vermeintlich geringen Ausbeute deutliche Vorteile bietet:

- 1) Man erhält in nur einer Stufe das Produkt. Dies ist im Gegensatz zur „Dinitril-Route“ eine erhebliche Zeit- und Materialersparnis, da bei dieser vier Stufen erforderlich sind.
- 2) Die Gesamtausbeute an Dialdehyd **47** beträgt bei der „Dinitril-Route“ über vier Stufen auch nur lediglich 51 %.
- 3) Kupfercyanid gelöst in DMF ist sehr toxisch und bereitet bei der Aufarbeitung erhebliche Probleme.

Um eine hohe Reinheit des Dialdehyds **47** zu gewährleisten, wurde sowohl bei der „Dinitril-Route“ als auch bei der „Lithiierungs-Route“ das Produkt jeweils zweimal chromatographiert.

Nach Vorliegen des Dialdehyds **47** wurde dieses in einer Wittig-Reaktion durch Umsetzen mit Methylidetriphenylphosphoran in THF als Lösungsmittel in das Monomer 1,4-Di(2-ethylhexyl)-2,5-divinylbenzol **19** umgewandelt.⁶⁸ Nach Rühren des Ansatzes über Nacht bei Raumtemperatur, wurde dieser aufgearbeitet. Das Produkt erhielt man schließlich in einer guten Ausbeute von 69 % durch säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel mit *n*-Pentan als Eluens. *n*-Pentan bietet in diesem Fall gegenüber anderen gebräuchlicheren Laufmitteln entscheidende Vorteile. Da *n*-Pentan zum einen sehr unpolar ist, verbleiben außer dem ebenfalls unpolaren Produkt **19** alle anderen Substanzen auf der Säule. Somit handelt es sich hier eher um eine Säulenfiltration als um eine echte Chromatographie. Ein anderer wichtiger Punkt ist der niedrige Siedepunkt des *n*-Pentans. Da es sich bei dem Produkt **19** um ein hochviskoses Öl handelt, ließen sich andere unpolare Laufmittel (Cyclohexan, Heptan), auch nach mehreren Tagen im Vakuum, nicht wieder vollständig entfernen.

3.2.1.3 Allgemeine Vorbetrachtungen zur Durchführung der Versuche zur Optimierung des Reaktionsprotokolls der ADMET-Polymerisation

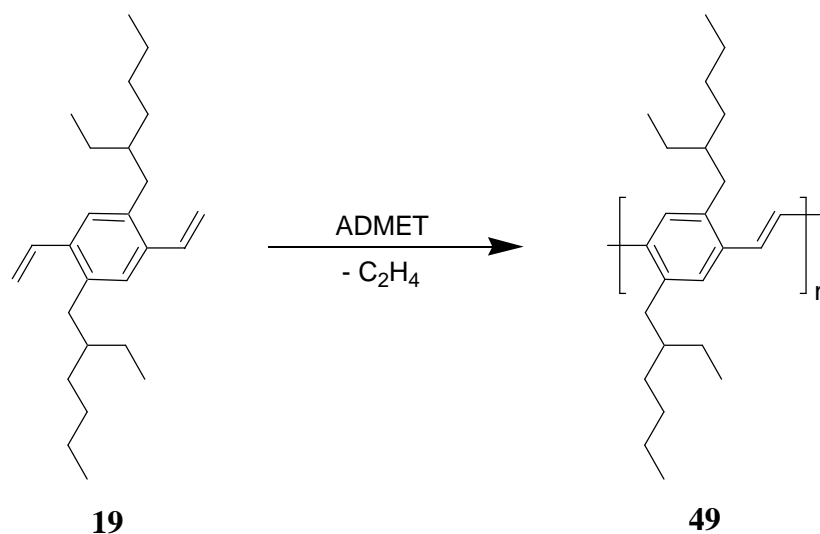


Abbildung 52: ADMET-Polymerisation von 1,4-Di(2-ethylhexyl)-2,5-divinylbenzol **19**.

Wie eingangs bereits erwähnt, handelt es sich bei der ADMET-Polymerisation um eine Stufenwachstumspolymerisation. Bei Stufenwachstumspolymerisationen handelt es sich um Gleichgewichtsreaktionen, weswegen der Polymerisationsgrad P_n entscheidend vom Umsatz p der Reaktion abhängt. Dieser Sachverhalt lässt sich quantitativ durch die Carothers-Gleichung beschreiben, die sich bei bifunktionellen Monomeren folgendermaßen darstellen lässt:¹⁶²

$$P_n = \frac{1}{1 - p}$$

Anhand dieser Gleichung wird deutlich, dass zum Erreichen eines hohen Polymerisationsgrades ein hoher Umsatz erforderlich ist. Dies hat eine direkte Konsequenz auf die Reaktionsführung, um das Gleichgewicht auf die Produktseite zu verschieben: Zum einen muss das niedermolekulare Kondensat aus der Reaktion entfernt werden und zum anderen muss die Konzentration des Eduktes möglichst hoch sein. Aus diesem Grund werden ADMET-Polymerisationen typischerweise mit sehr konzentrierten Eduktlösungen (evtl. auch lösungsmittelfrei) und bei vermindertem Druck (zum Entfernen des Ethens) durchgeführt.

Das Arbeiten bei vermindertem Druck kann jedoch den unerwünschten Nebeneffekt zu Folge haben, dass außer dem Ethen unter Umständen auch Lösungsmittel und Monomer (falls diese

sehr volatil sind) aus der Reaktion entweichen. Um dies zu verhindern, wird bei der Reaktionsapparatur gegebenenfalls ein Tieftemperaturkühler eingesetzt. Wird hingegen lösungsmittelfrei gearbeitet und ist das eingesetzte Monomer schwerflüchtig, so besteht die Apparatur in der Regel lediglich aus einem Schlenkkolben mit Magnetrührer. Das Arbeiten ohne Lösungsmittel hat aber auch Nachteile: So wird das Reaktionsgemisch im Laufe der Polymerisation mit steigendem Polymerisationsgrad zunächst viskos und anschließend fest. Dies führt zu Problemen bei der Durchmischung und kann zur Folge haben, dass die Polymerisation ab einem gewissen Polymerisationsgrad abbricht.

Thorn-Csányi führt ihre Versuche zur PPV-Synthese durch ADMET-Polymerisation unter Verwendung eines Lösungsmittels (Hexan, Decalin und Toluol) bei Raumtemperatur durch. Zur Entfernung des entstehenden Ethens wird von Zeit zu Zeit ein Unterdruck angelegt. Zur exakten Höhe des verwendeten Drucks wird keine Angabe gemacht, sondern lediglich geschrieben, dass der Druck leicht über dem Dampfdruck des verwendeten Lösungsmittels liegt. Als Katalysator wird ein Schrock-Katalysator eingesetzt.^{29,163} Nach einer Reaktionsdauer von 1 d wird die Reaktion abgebrochen und das Polymer ausgefällt. Dabei ergaben sich Polymerisationsgrade von maximal 12 Wiederholungseinheiten.

Nomura führt seine Versuche zur PPV-Synthese durch ADMET-Polymerisation mit Toluol als Lösungsmittel bei erhöhten Temperaturen (50 °C – 80 °C) durch. Um das entstehende Ethen zu entfernen, werden die Ansätze alle 1 h auf -30 °C gekühlt und evakuiert. Anschließend werden diese wieder auf die jeweilige Reaktionstemperatur erwärmt. Die Reaktionsdauer liegt bei 5 h bis 24 h. Als Katalysatoren werden der Grubbs-II-Katalysator **2** sowie der Hoveyda-Katalysators **6** eingesetzt. Durch diese Reaktionsführung konnte Nomura den Polymerisationsgrad auf $P_n \approx 70$ steigern.³⁵

Die anfänglichen Überlegungen zur Optimierung der Reaktionsbedingungen bestanden darin, wie der Umsatzgrad möglichst maximiert werden kann. Dazu ist eine möglichst lange Reaktionszeit (≥ 1 d) und eine möglichst vollständige Entfernung des Ethens erforderlich. Für eine lange Reaktionszeit ist jedoch ein sehr robuster Katalysator erforderlich. Schrock-Systeme sind zwar hochaktiv, doch sind sie gegenüber etwaigen Verunreinigungen wie Luft oder Feuchtigkeit sehr empfindlich. Auch neigen diese bei erhöhter Temperatur zur Zersetzung. Dies war der Grund, warum Katalysatoren auf der Basis von Grubbs-II- und

Hoveyda-Systemen zum Einsatz kommen sollten. Zum Entfernen des Ethens ist ein möglichst kontinuierlich niedriger Druck erforderlich. Ferner begünstigt eine Erhöhung der Reaktionstemperatur zum einen das Entfernen des Ethens (durch die Verminderung dessen Löslichkeit) und zum anderen wird dadurch die Geschwindigkeit der Reaktion gesteigert. Soll jedoch bei der Reaktion ein konstanter Unterdruck angelegt werden, so ist bei höheren Reaktionstemperaturen ein sehr hochsiedendes Lösungsmittel erforderlich.

3.2.1.4 Untersuchungen zur ADMET-Polymerisation von 1,4-Di(2-ethylhexyl)-2,5-divinylbenzol **19**

Die Wahl des hochsiedenden Lösungsmittels fiel bei den ersten Vorversuchen zur Optimierung der ADMET-Reaktionsbedingungen zunächst auf 1,2-Dichlorbenzol. Dieses hat einen Siedepunkt von 180 °C. Der zweite Grund für die Wahl von 1,2-Dichlorbenzol ist sein hohes Dipolmoment, denn aus der Literatur ist bekannt, dass die Aktivität der Grubbs-Katalysatoren stark von der Dielektrizitätskonstante des verwendeten Lösungsmittels abhängt.⁶² Dabei hatte sich gezeigt, dass die Verwendung eines Lösungsmittels mit einer hohen Dielektrizitätskonstante zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit führt.

Die Reaktionen zur Optimierung der ADMET-Polymerisation wurden in einem Schlenkrohr mit Kühler durchgeführt, um ein mögliches Entweichen des Lösungsmittels zu verhindern. Die Kühltemperatur wurde mit einem Kryostaten auf -15 °C - kurz oberhalb der Schmelztemperatur von 1,2-Dichlorbenzol - eingestellt. Der angelegte Unterdruck wurde mit einer Membranpumpe erzeugt und lag bei 20 mbar. Als Katalysator wurde anfangs der Grubbs-II-Katalysator (SIMes-G-II) **2** getestet.

Zur Durchführung der ADMET-Reaktionen wurde das Monomer 1,4-Di(2-ethylhexyl)-2,5-divinylbenzol **19** in ein Schlenkrohr eingewogen und mehrfach entgast. Nachdem eine Lösung von Grubbs-II-Katalysator in 1,2-Dichlorbenzol zu dem Monomer gespritzt worden war, wurde zunächst der Magnetrührer eingeschaltet. Danach erfolgte das Anlegen des Unterdruckes und das Einschalten des Kryostaten für den Rückflusskühler. Erst als der Kryostat eine konstante Temperatur von -15 °C erreicht hatte, wurde die Heizung eingeschaltet und der Ansatz auf die jeweilige Reaktionstemperatur erwärmt. Dabei konnte beobachtet werden, wie ab ca. 50 °C eine leichte Gasentwicklung einsetzte und wie diese mit

steigender Reaktionstemperatur zunahm. Auch war beim Anhalten einer UV-Lampe zu erkennen, dass sich die Farbe der Fluoreszenz im Laufe der Reaktion von zunächst violett nach blau, grün und später gelb änderte. Nach ca. 2 h änderte sich die Farbe der Fluoreszenz nicht mehr und auch die Gasentwicklung hatte merklich nachgelassen. Danach wurde der Ansatz bei seiner jeweiligen Reaktionstemperatur weiter gerührt. Im Laufe von 3 d entwich jedoch trotz eingeschalteter Kühlung das 1,2-Dichlorbenzol aus der Reaktion, so dass nur noch ein fester gelber Rückstand im Schlenkrohr vorhanden war. Daher wurde nach dieser Zeit die Reaktion abgebrochen, indem diese auf Raumtemperatur abgekühlt und der Unterdruck abgestellt wurde. Der Rückstand wurde in wenig Dichlormethan gelöst und zum Quenchen mit Ethylvinylether versetzt. Nachdem die stark gelb fluoreszierende Lösung für 1 h nachgerührt worden war, wurde diese in Aceton getropft. Dabei fielen gelbe Flocken aus, die abfiltriert, mit Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Durch anschließende GPC-Analyse wurde der Polymerisationsgrad bestimmt.

Die genauen Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 2 wiedergegeben:

Katalysator	Katalysator-konzentration [mol%]	Lösungsmittel	Monomer-konzentration [M]	Temp. [°C]	Zeit [d]	M _n [10 ³]	M _w /M _n	P _n
(SIMes-G-II)	4	1,2-Dichlorbenzol	0.20	70	3	9.7	2.2	30
(SIMes-G-II)	1	1,2-Dichlorbenzol	0.20	70	3	21.5	2.0	66
(SIMes-G-II)	1	1,2-Dichlorbenzol	0.25	70	3	5.8	1.5	18

Tabelle 2: Reaktionsbedingungen der ADMET-Vorversuche.

Wie anhand von Tabelle 2 zu sehen ist, konnten bei den ersten Vorversuchen zur ADMET-Polymerisation Polymerisationsgrade erreicht werden, die mit denen von Nomura vergleichbar sind. Es zeigte sich somit, dass die gewählten Reaktionsbedingungen eine Basis für weitere Untersuchungen darstellten.

Allerdings war bei der Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von den Reaktionsbedingungen kein Trend zu erkennen. Es wurde vermutet, dass dies an dem Entweichen des 1,2-Dichlorbenzols während der Reaktion lag. Wenn das Lösungsmittel aus der Reaktion entweicht, ändert sich folglich die Monomerkonzentration drastisch und somit auch die Reaktionsgeschwindigkeit. Auch fällt irgendwann durch das weniger werdende Lösungsmittel das wachsende Polymer aus und das Kettenwachstum bricht ab. Der Schluss

lag daher nahe, dass dies der dominierende Einfluss auf den Polymerisationsgrad bei den Vorversuchen war.

Da das Lösungsmittel 1,2-Dichlorbenzol (Sdp. 180 °C) trotz intensiver Rückflusskühlung aus der Reaktion entwichen war, wurde nach anderen hochsiedenden Lösungsmitteln gesucht. Dabei fiel die Wahl auf 3,4-Dichlortoluol (Sdp. 210 °C) und 1,2,4-Trichlorbenzol (Sdp. 213 °C). Ferner sollte 4-Chloranisol (Sdp. 202 °C) als Lösungsmittel getestet werden.

Auf eine Rückflusskühlung wurde bei den weiteren Untersuchungen vollständig verzichtet. Die Reaktionsapparatur bestand somit lediglich aus einem Schlenkrohr mit Magnetrührer. Auch der Katalysator wurde gewechselt und diesmal der Hoveyda-Katalysator **8** (Grela) eingesetzt. Die Durchführung der Katalysen blieb weitgehend unverändert, lediglich die Aufarbeitung wurde leicht modifiziert.

Bei der Durchführung der optimierten Reaktionsbedingungen zur ADMET-Polymerisation wurde zunächst wiederum das Monomer in ein Schlenkrohr eingewogen und mehrfach entgast. Nach Zugabe der Katalysatorstammlösung in dem jeweiligen Lösungsmittel wurde der Magnetrührer eingeschaltet und ein Unterdruck von 20 mbar angelegt. Dabei war bereits bei Raumtemperatur eine sofortige Gasentwicklung zu beobachten. Dies lässt sich durch die höhere Aktivität des Hoveyda-Katalysators **8** (Grela) im Vergleich zu dem Grubbs-II-Katalysator (SIMes-G-II) **2** erklären.⁶⁸ Bei diesem setzte bei den Vorversuchen erst ab ca. 50 °C eine leichte Gasentwicklung ein. Nachdem der Unterdruck angelegt worden war, wurde die Heizung auf die jeweilige Reaktionstemperatur eingestellt und der Ansatz erwärmt. Im Laufe der ersten Stunde konnte wiederum beobachtet werden, wie sich die Fluoreszenzfarbe der Lösung beim Anhalten einer UV-Lampe von zunächst violett nach blau, grün und später gelb änderte. Nach ca. 3 h hatte die Gasentwicklung merklich nachgelassen. Im Verlauf der Reaktionszeit von 3 d änderte sich deutlich die Viskosität. War die Lösung am ersten Tag noch flüssig und gut rührbar, so hatte sie am zweiten Tag eine öartige Konsistenz. Am dritten Tag schließlich war sie hochviskos, fast wie Honig. Nach 3 d wurde die Reaktion abgebrochen, indem zunächst der Ansatz wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und der Unterdruck abgestellt wurde. Da der Ansatz nicht mehr rührfähig war, wurde dieser, vor der Zugabe von Ethylvinylether zum Quenchen der Reaktion, mit Toluol verdünnt. Die kräftig gelb fluoreszierende Lösung wurde für 1 h nachgerührt und anschließend über eine mit Kieselgel gefüllte Pasteurpipette in Aceton getropft. Dabei fielen gelbe Flocken aus, die

abfiltriert, mit Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Der Polymerisationsgrad wurde durch anschließende GPC-Analyse bestimmt und ist zusammen mit den genauen Reaktionsbedingungen in Tabelle 3 wiedergegeben.

Katalysator	Katalysator-konzentration [mol%]	Lösungsmittel	Monomer-konzentration [M]	Temp. [°C]	Zeit [d]	M _n [10 ³]	M _w /M _n	P _n
Grela	1	3,4-Dichlortoluol	0.2	45	3	24.9	2.4	76
Grela	1	3,4-Dichlortoluol	0.2	55	3	47.4	2.8	145
Grela	1	3,4-Dichlortoluol	0.2	65	3	56.7	3.2	174
Grela	1	3,4-Dichlortoluol	0.2	75	3	67.8	3.3	207
Grela	1	1,2,4-Trichlorbenzol	0.2	45	3	26.8	2.4	81
Grela	1	1,2,4-Trichlorbenzol	0.2	55	3	44.6	2.6	136
Grela	1	1,2,4-Trichlorbenzol	0.2	65	3	55.5	3.0	169
Grela	1	1,2,4-Trichlorbenzol	0.2	75	3	74.2	3.0	227
Grela	1	4-Chloranisol	0.2	45	3	7.3	3.4	22
Grela	1	4-Chloranisol	0.2	55	3	16.3	6.6	50

Tabelle 3: Optimierung der Reaktionsbedingungen der ADMET-Polymerisation.

Hierbei ist deutlich zu erkennen, dass mit steigender Reaktionstemperatur der Polymerisationsgrad signifikant ansteigt. Eine Erhöhung der Temperatur hat mehrere Konsequenzen: Zu allererst beeinflusst diese die Geschwindigkeit der Reaktion. Ferner wird dadurch die Löslichkeit des Kondensationsproduktes Ethen herabgesetzt, weshalb dieses somit besser aus der Reaktion entfernt werden kann. Ein weiterer nicht zu vernachlässigender Effekt ist die Verminderung der Viskosität der Lösung durch die Temperaturerhöhung. Diese Verminderung der Viskosität bewirkt eine effektivere Konvektion und Diffusion. Dies zeigt sich deutlich daran, dass sich der Rührfisch bei Raumtemperatur in der hochviskosen Lösung nicht mehr rühren lässt. Auch ist hierbei zu beobachten, dass die gebildeten Ethenbläschen nicht mehr an die Oberfläche aufsteigen können.

Beim Vergleich der Polymerisationsgrade in Abhängigkeit vom Lösungsmittel zeigt sich, dass diese bei Verwendung von 3,4-Dichlortoluol sowie 1,2,4-Trichlorbenzol im Rahmen der Messgenauigkeit annähernd gleich sind. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da beide Lösungsmittel strukturell sehr ähnlich sind und auch sehr ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften besitzen. Beide besitzen einen ausreichend hohen Siedepunkt,

um nicht bei erhöhten Temperaturen durch den angelegten Unterdruck aus der Reaktion zu entweichen. Ferner besitzen beide Lösungsmittel bezüglich des Polymers und auch des Katalysators sehr gute Lösungseigenschaften. Das wachsende Polymer fällt im Laufe der Reaktion nicht aus und auch der Katalysator bleibt über einen Zeitraum von 3 d aktiv. Der mit diesem System erzielte höchste Polymerisationsgrad liegt bei $P_n = 227$. Dies ist das Dreifache des Wertes, den Nomura erreichte.³⁵

Bei Verwendung von 4-Chloranisol als Lösungsmittel waren dagegen die erzielten Polymerisationsgrade deutlich niedriger. Dies zeigt, dass ein möglichst hoher Siedepunkt nicht das allein ausschlaggebende Kriterium für ein gutes Lösungsmittel bei der ADMET-Polymerisation ist. Viel wichtiger sind die Lösungseigenschaften. Die Hoffnung bei der Verwendung von 4-Chloranisol war, dass dieses - durch die Koordination der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs an das Rutheniumzentrum - den Katalysator im Verlauf der Reaktion stabilisieren kann. Dies führte in dem durchgeführten Experiment jedoch zu keiner Steigerung, sondern zu einer Verminderung des Umsatzes. Der Grund mag darin liegen, dass das Lösungsmittel im Vergleich zum Monomer in einem großen Überschuss vorliegt. Dadurch ist es durchaus möglich, dass die freie Koordinationsstelle des Katalysators in erster Linie durch das 4-Chloranisol besetzt und somit dessen Aktivität stark vermindert wird.

Da die ADMET-Polymerisationen mit 3,4-Dichlortoluol sowie 1,2,4-Trichlorbenzol als Lösungsmittel sehr erfolgreich verlaufen waren und sich anhand von 4-Chloranisol gezeigt hatte, dass der Siedepunkt nicht das entscheidende Kriterium für das Lösungsmittel ist, wurde die Verwendung von 1,2-Dichlorbenzol erneut in Betracht gezogen.

Die Durchführung der ADMET-Polymerisation mit 1,2-Dichlorbenzol als Lösungsmittel erfolgte gemäß den zuvor optimierten Reaktionsbedingungen. Da sich bei den Vorversuchen gezeigt hatte, dass das 1,2-Dichlorbenzol durch einen Rückflusskühler nicht zurückgehalten wird, wurde diesmal darauf verzichtet und bewusst in Kauf genommen, dass das Lösungsmittel im Laufe der Reaktion entweicht.

Nach dem Starten der Reaktion war im Laufe des ersten Tages zu beobachten, wie sich die Lösungsmittelmenge in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur leicht verringerte. Im Unterschied zu den vorangegangenen Polymerisationen war diesmal jedoch schon zu diesem Zeitpunkt eine leichte Zunahme der Viskosität zu bemerken. Am zweiten Tag der Reaktion hatte die Lösungsmittelmenge weiter abgenommen und die Viskosität zugenommen. Ferner

waren die Ansätze jetzt durch ausgefallenes Polymer trüb. Am dritten Tag war schließlich das Lösungsmittel komplett aus der Reaktion entwichen und es befand sich ein gelber Polymerklumpen in dem Schlenkrohr. Die Aufarbeitung erfolgte wie zuvor beschrieben. Die Ergebnisse der GPC-Analyse der dabei erhaltenen Polymere sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Katalysator	Katalysator-konzentration [mol%]	Lösungsmittel	Monomer-konzentration [M]	Temp. [°C]	Zeit [d]	M _n [10 ³]	M _w /M _n	P _n
Grela	1	1,2-Dichlorbenzol	0.2	45	3	53.8	2.8	165
Grela	1	1,2-Dichlorbenzol	0.2	55	3	54.7	2.8	167
Grela	1	1,2-Dichlorbenzol	0.2	65	3	77.9	3.0	240
Grela	1	1,2-Dichlorbenzol	0.2	75	3	107.3	3.1	330

Tabelle 4: Untersuchung von 1,2-Dichlorbenzol als Lösungsmittel für die ADMET-Polymerisation anhand der optimierten Reaktionsbedingungen.

Vergleicht man die mit 1,2-Dichlorbenzol als Lösungsmittel erhaltenen Polymerisationsgrade mit denen, welche bei der Polymerisation unter Verwendung von 3,4-Dichlortoluol sowie 1,2,4-Trichlorbenzol als Lösungsmittel erhalten worden waren, so fällt auf, dass diese signifikant höher sind. Zunächst ist dieses Ergebnis erstaunlich, sollte doch eigentlich der Polymerisationsgrad durch das Ausfallen des Polymers während der Reaktion begrenzt werden. Betrachtet man allerdings den Mechanismus der ADMET-Polymerisation näher, so lässt sich dieses Ergebnis durchaus erklären:

Eingangs wurde bereits darauf hingewiesen, dass die ADMET-Polymerisation eine Polykondensation ist und somit der Polymerisationsgrad direkt mit dem Umsatz zusammenhängt. Um den Umsatz einer Gleichgewichtsreaktion zu erhöhen, kann man einerseits das Produkt aus der Reaktion entfernen und andererseits die Eduktkonzentration erhöhen. Wird nun das Lösungsmittel langsam aus der Reaktion entfernt, so bildet sich mit der Zeit eine gesättigte Lösung und das wachsende Polymer fällt teilweise aus. Zusätzlich dazu erhöht sich die Konzentration des Eduktes. Diese beiden Effekte haben zur Folge, dass das Gleichgewicht zusätzlich auf die Produktseite verschoben wird. Daher ist der Polymerisationsgrad bei Verwendung 1,2-Dichlorbenzol als Lösungsmittel höher als bei 3,4-Dichlortoluol und 1,2,4-Trichlorbenzol, die beide in der Reaktion verbleiben.

Durch die Optimierung der Reaktionsbedingung der ADMET-Polymerisation ist es somit gelungen, den PPV-Polymerisationsgrad im Vergleich zur Literatur um fast das Fünffache zu steigern!³⁵

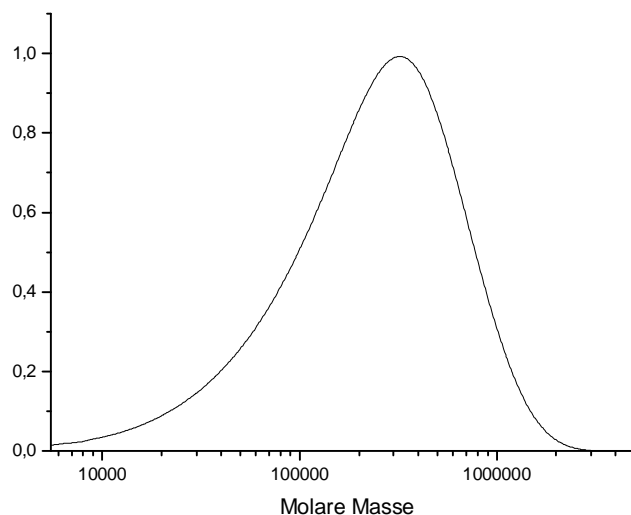


Abbildung 53: GPC-Kurve des PPVs **49** mit einem Polymerisationsgrad von $P_n = 330$.

Ein hoher Polymerisationsgrad ist eine notwendige Voraussetzung für gute filmbildende Eigenschaften eines Polymers. Diese sind wiederum von entscheidender Wichtigkeit für die Leistungsfähigkeit von OLEDs. Vergleicht man die Morphologie der Polymere mit einem Polymerisationsgrad von $P_n = 22$ und $P_n = 227$ oder gar $P_n = 330$, so fällt auf, dass das Produkt mit $P_n = 22$ ein gelbes Pulver ist. Dagegen bildet das Produkt mit $P_n = 227$, wenn dieses aus Lösung verarbeitet wird, eine stabile gelbe Folie. Dies ist ein Beweis für die sehr guten filmbildenden Eigenschaften des Polymers.

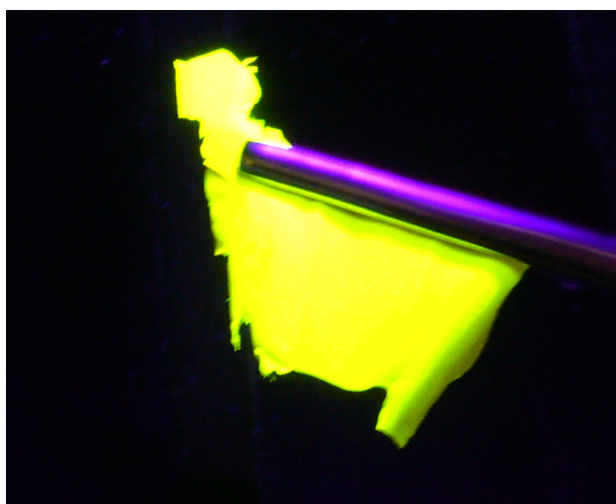


Abbildung 54: Folie des PPVs **49**.

3.2.1.5 Untersuchung der katalytischen Aktivität der Katalysatoren IMes-G-II **3** und IMes-*i*Pr-G-II **43**

Nachdem es durch Optimierung der Reaktionsbedingungen gelungen war, den PPV-Polymerisationsgrad im Vergleich zur Literatur um annähernd das Fünffache zu steigern, sollten die beiden Katalysatoren IMes-G-II **3** und IMes-*i*Pr-G-II **42** auf ihre Aktivität in der ADMET-Polymerisation getestet werden.

Der Katalysator IMes-G-II **3** ist das ungesättigte Analogon zum Grubbs-II Katalysator (SIMes-G-II) **2**. In der RCM von Standardsubstraten ist der Katalysator **2** aktiver als der Katalysator **3**. Bei der RCM von unreaktiven Substraten, die in der Regel erhöhte Temperaturen und lange Reaktionszeiten erfordert, ist der Katalysator **3** aufgrund seiner größeren Stabilität jedoch deutlich überlegen.¹⁶⁴ Diese hohe Stabilität sollte sich auch positiv bei der ADMET-Polymerisation auswirken, welche ebenfalls lange Reaktionszeiten und erhöhte Temperaturen benötigt.

Der Katalysator IMes-*i*Pr-G-II **42** ist eine unsymmetrische Variante des Katalysators IMes-G-II **3** mit reduzierter Sterik. Diese reduzierte Sterik könnte sich positiv auf die ADMET-Polymerisation von 1,4-Di(2-ethylhexyl)-2,5-divinylbenzol **19** auswirken. Das Monomer **19** besitzt in *ortho*-Position zur Vinylgruppe die sterisch anspruchsvolle 2-Ethylhexyl-Löslichkeitsgruppe. Bei der Verlängerung der Polymerkette befindet sich der Katalysator am Kettenende des wachsenden Polymers und ein Monomermolekül muss an das Rutheniumzentrum koordinieren. Es kann vermutet werden, dass diese Koordination durch die *ortho*-ständigen Löslichkeitsgruppen erschwert wird. Durch eine Reduktion der Sterik des NHC-Liganden würde für die Koordination eines Monomers am Ruthenium mehr Raum zur Verfügung stehen. Dies könnte die Bildung der Metallacyclobutan-Zwischenstufe erleichtern.

Die Durchführung der katalytischen Untersuchungen erfolgte gemäß den in Abschnitt **3.2.1.4** optimierten Reaktionsbedingungen mit 1,2,4-Trichlorbenzol als Lösungsmittel. Die Polymerisationsgrade waren zwar bei der Verwendung von 1,2-Dichlorbenzol höher gewesen, jedoch hatte hier das Entweichen des Lösungsmittels im Laufe der Reaktion einen maßgeblichen Einfluss. Da aber bei dem folgenden Experiment nicht die absolute Höhe des Polymerisationsgrades entscheidend ist, sondern die Aktivität der beiden Katalysatoren **3** und **42** miteinander verglichen werden sollte, muss der Einfluss des Lösungsmittels weitestgehend eliminiert werden. So besitzt 1,2,4-Trichlorbenzol den höchsten Siedepunkt (Sdp. 213 °C) der

untersuchten Lösungsmittel. Es hatte sich gezeigt, dass dieses im Verlauf der Polymerisation nicht aus der Reaktion entweicht.

Bei der Verwendung des Katalysators IMes-G-II **3** war bei ca. 50 °C und angelegtem Unterdruck (20 mbar) eine leichte Gasentwicklung zu beobachten, die mit steigender Reaktionstemperatur deutlich zunahm. Im Verlauf der ersten Stunde konnte abermals beobachtet werden, dass sich die Fluoreszenzfarbe der Lösung beim Anhalten einer UV-Lampe von zunächst violett nach blau, grün und später gelb änderte. Nach ca. 4 h hatte die Gasentwicklung merklich nachgelassen und es waren nur noch vereinzelt aufsteigende Gasblasen zu erkennen. Im Verlauf der Reaktionszeit von 3 d änderte sich, analog zur ADMET-Polymerisation mit dem Hoveyda-Katalysator **8** (Grela), die Viskosität der Lösung bei allen Ansätzen stark. Am ersten Tag war die Lösung flüssig und wurde im Laufe des zweiten Tages ölarartig. Am Ende der Reaktionszeit nach 3 d war die Lösung aller Ansätze honigartig und hochviskos.

Bei der Verwendung des Katalysators IMes-*i*Pr-G-II **42** war bei allen Ansätzen unabhängig von der Reaktionstemperatur nur eine geringe Gasentwicklung zu beobachten. Im Verlauf der ersten drei Stunden konnte wiederum die charakteristische Änderung der Fluoreszenzfarbe von anfangs violett nach blau, grün und am Ende gelb verfolgt werden. Nach etwa 4 h hatte dann die Gasentwicklung so stark abgenommen, dass diese kaum noch wahrgenommen werden konnte. Die Ansätze wurden bis zum Ende der Reaktionszeit von 3 d bei der jeweiligen Reaktionstemperatur weiter gerührt. Im Unterschied zu allen anderen vorangegangenen Untersuchungen zur ADMET-Polymerisation änderte sich im Verlauf der Reaktion die Viskosität der Lösung nicht. Diese war am dritten Tag genauso flüssig wie am ersten.

Die Aufarbeitung der einzelnen Ansätze erfolgte wie zuvor beschrieben.

Die genauen Reaktionsbedingungen sowie die dabei erzielten Polymerisationsgrade sind in Tabelle **5** wiedergegeben.

Katalysator	Katalysator-konzentration [mol%]	Lösungsmittel	Monomer-konzentration [M]	Temp. [°C]	Zeit [d]	M _n [10 ³]	M _w /M _n	P _n
IMes-G-II	1	1,2,4-Trichlorbenzol	0.2	45	3	33.7	3.2	104
IMes-G-II	1	1,2,4-Trichlorbenzol	0.2	55	3	42.2	3.3	129
IMes-G-II	1	1,2,4-Trichlorbenzol	0.2	65	3	63.9	3.4	196
IMes-G-II	1	1,2,4-Trichlorbenzol	0.2	75	3	66.5	3.6	204
IMes- <i>i</i> Pr-G-II	1	1,2,4-Trichlorbenzol	0.2	45	3	7.0	1.6	21
IMes- <i>i</i> Pr-G-II	1	1,2,4-Trichlorbenzol	0.2	55	3	7.5	1.7	23
IMes- <i>i</i> Pr-G-II	1	1,2,4-Trichlorbenzol	0.2	65	3	6.5	1.4	20
IMes- <i>i</i> Pr-G-II	1	1,2,4-Trichlorbenzol	0.2	75	3	6.1	1.4	18

Tabelle 5: Untersuchung der katalytischen Aktivität der Katalysatoren IMes-G-II **3** und IMes-*i*Pr-G-II **42**.

Beim Vergleich der bei der ADMET-Polymerisation mit dem Katalysator IMes-G-II **3** erzielten Polymerisationsgrade mit denen des Hoveyda-Katalysators **8** (Grela) fällt auf, dass diese im Rahmen der Messgenauigkeit annähernd gleich sind, obwohl der Hoveyda-Katalysator **8** (Grela) bei der RCM unter Standardbedingungen wesentlich aktiver ist. Dies zeigt, dass die Aktivität eines Katalysators bei der RCM nicht notwendigerweise auf die ADMET-Polymerisation übertragen werden kann. Die ADMET-Polymerisation ist eine Reaktion, die zum Erzielen hoher Polymerisationsgrade erhöhte Reaktionstemperaturen sowie lange Reaktionszeiten (mehrere Tage) benötigt. Die geringere Aktivität des Katalysators IMes-G-II **3** wird somit durch dessen höhere Stabilität im Verlauf der Reaktionszeit von 3 d ausgeglichen.

Die bei der ADMET-Polymerisation mit dem Katalysator IMes-*i*Pr-G-II **42** erreichten Polymerisationsgrade waren enttäuschend. Zuvor hatte die Hoffnung bestanden, dass durch eine Reduzierung der Sterik des Katalysators, der Polymerisationsgrad weiter gesteigert werden könnte. Jedoch war genau das Gegenteil eingetreten. Im Verlauf der Reaktion hatte sich bereits durch das Ausbleiben der Zunahme der Viskosität angedeutet, dass der Polymerisationsgrad niedriger als bei den vorangegangenen Untersuchungen ausfallen würde. Betrachtet man die Polymerisationsgrade, so fällt auf, dass der höchste Wert bei einer Reaktionstemperatur von 55 °C erreicht wurde. Danach fällt mit steigender Temperatur der Polymerisationsgrad wieder ab. Dies könnte ein Hinweis auf eine verminderte thermische Beständigkeit des Katalysators IMes-*i*Pr-G-II **42** sein.

Ein weiterer Hinweis auf eine geringe Stabilität des Katalysators IMes-*i*Pr-G-II **42** ist die Tatsache, dass es bei der Synthese des homologen unsymmetrischen Katalysators IMes-Me-G-II **41** zu Problemen bei dessen Isolierung gekommen war. Ferner war dieser in Lösung sehr instabil und zersetzte sich bereits bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden.

Anscheinend sind Grubbs-Katalysatoren mit einer reduzierten Sterik des NHC-Liganden instabiler als der Grubbs-II-Katalysator (IMes-G-II) **3**. Die Gründe, die zu dieser verringerten Stabilität führen, können vielfältig sein, denn durch die Substitution einer Mesityl-Gruppe durch eine Alkyl-Gruppe werden nicht nur die sterischen, sondern auch die elektronischen Eigenschaften verändert. Durch die Einführung einer Alkyl-Gruppe sollten durch den positiven induktiven Effekt die σ -Donor-Eigenschaften des NHC-Liganden verbessert werden. Dies sollte gemäß der Theorie zu einer Verbesserung der katalytischen Eigenschaften führen.⁶² Da allerdings das Gegenteil zu beobachten ist, liegt es nahe, dass in erster Linie die reduzierte Sterik für diesen Umstand verantwortlich ist. Durch eine Verringerung der sterischen Abschirmung des Rutheniumzentrums des Katalysators könnte dieser möglicherweise leichter für einen bimolekularen Zersetzungsweg zugänglich sein.⁶⁰

Die Untersuchung der beiden Katalysatoren IMes-G-II **3** und IMes-*i*Pr-G-II **42** auf ihre Aktivität in der ADMET-Polymerisation zeigte somit, dass die sterischen Eigenschaften des Katalysators nicht ausschlaggebend sind. Vielmehr muss der verwendete Katalysator über eine hohe Stabilität verfügen, um sich im Verlauf der langen Reaktionszeiten der ADMET-Polymerisation möglichst wenig zu zersetzen.

3.2.1.6 Strukturuntersuchung des Polymers Poly[2,5-di(2-ethylhexyl)-*p*-phenylen-vinylen] **49** durch NMR-Spektroskopie

Für die Fertigung leistungsfähiger OLEDs ist außer guten filmbildenden Eigenschaften eine möglichst reguläre defektfreie Struktur des Polymers erforderlich. Durch die ADMET-Polymerisation ist es möglich, *all-trans*-PPVs mit definierten Kettenenden zu synthetisieren.^{35,163}

Bei den optimierten Reaktionsbedingungen zur Synthese von hochmolekularem PPV durch ADMET-Polymerisation werden Temperaturen von bis zu 75 °C und eine Reaktionszeit von 3 d angewandt.

Durch diese erhöhten Temperaturen ist es durchaus möglich, dass es im Verlauf der langen Reaktionszeit zu unerwünschten Nebenreaktionen kommt. So könnte es zu einer teilweisen radikalischen Polymerisation der Vinylgruppen und somit zu einer Quervernetzung des Polymers kommen. Auch könnte es möglich sein, dass es außer der erwünschten *all-trans*-Struktur zu einer partiellen *cis*-Verknüpfung kommt.

Die beiden ¹H-NMR-Spektren des Monomers 1,4-Di(2-ethylhexyl)-2,5-divinylbenzol **19** und Poly[2,5-di(2-ethylhexyl)-*p*-phenylen-vinylen] **49** sind in Abbildung 55 und Abbildung 56 wiedergegeben. Es erfolgt eine vollständige Zuordnung der Signale beider Verbindungen:

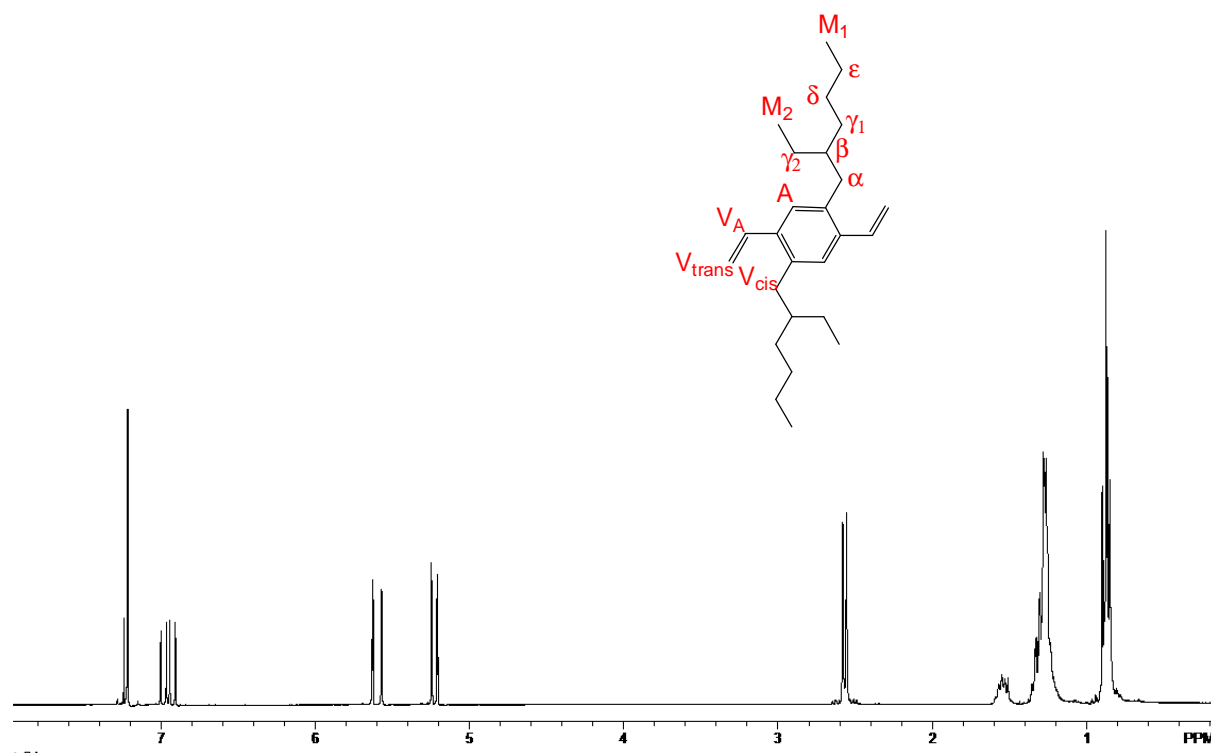


Abbildung 55: ¹H-NMR-Spektrum des Monomers 1,4-Di(2-ethylhexyl)-2,5-divinylbenzol **19**.

Im Monomer 1,4-Di(2-ethylhexyl)-2,5-divinylbenzol **19** haben die aliphatischen Protonen der Seitenketten eine chemische Verschiebung von 0.84 bis 2.58 ppm. Dabei liefern die endständigen Methylgruppen M ein Multiplett um 0.90 ppm. Die Methylen-Protonen der Seitenketten liefern für γ bis ϵ ein Multiplett um 1.25 ppm. Das Signal des β -Protons ist um 1.53 ppm ebenfalls als Multiplett zu erkennen. Durch ihre Nachbarschaft zum Phenylring ist das Signal der α -Protonen zu deutlich höheren ppm verschoben und liefert durch die Kopplung mit dem β -Proton ein Dublett bei 2.56 ppm.

Die V_{trans} -Protonen liefern bei 5.23 ppm ein doppeltes Dublett und für die V_{cis} -Protonen ist bei 5.60 ppm ebenfalls ein doppeltes Dublett zu erkennen. Die dem Phenylring benachbarten V_A -Protonen liefern wiederum ein doppeltes Dublett bei 6.95 ppm.

Das Signal für die aromatischen Protonen A ist ein Singulett und befindet sich bei 7.24 ppm.

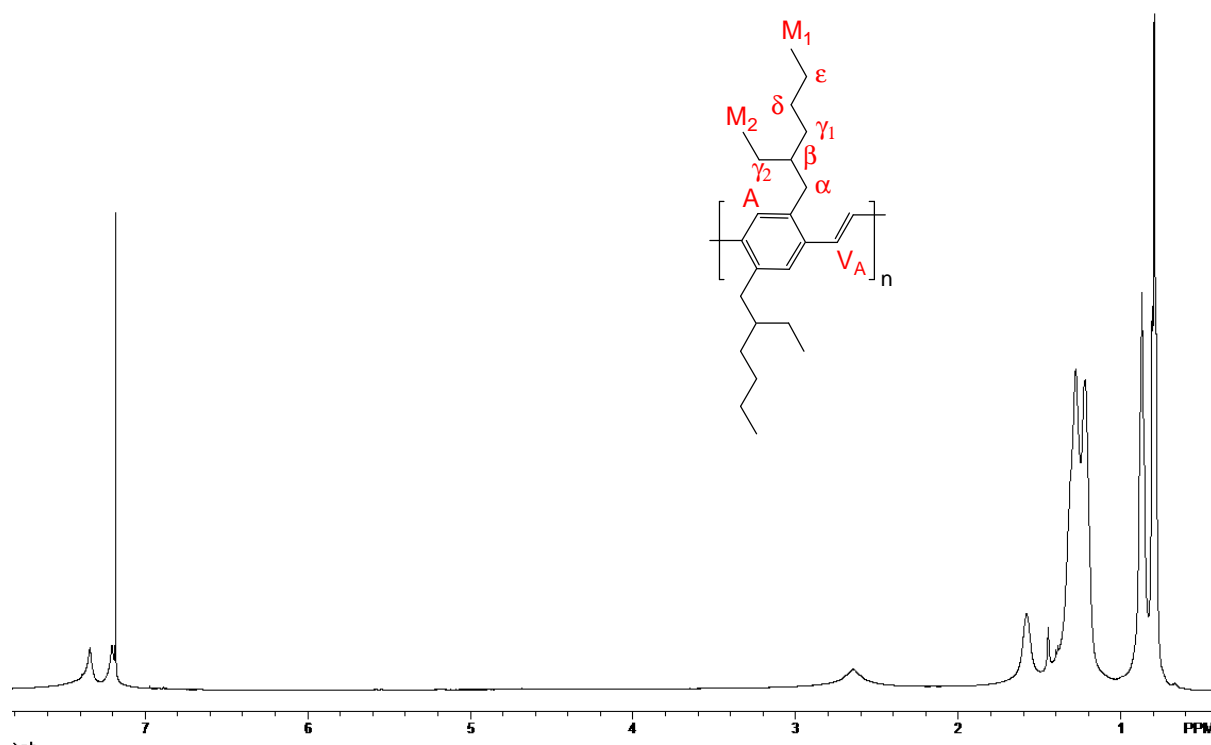


Abbildung 56: ^1H -NMR-Spektrum des Polymers Poly[2,5-di(2-ethylhexyl)-*p*-phenylen-vinyl] **49**.

Beim Betrachten des Spektrums des Polymers **49** fällt auf, dass alle Signale verbreitert sind: Dies ist typisch für Polymere mit einem hohen Polymerisationsgrad.

Die aliphatischen Protonen weisen im Polymer ebenfalls eine chemische Verschiebung von 0.80 bis 2.59 ppm auf. Hierbei liefern die endständigen Methylgruppen M ein verbreitertes

Multipllett um 0.90 ppm. Die Methylen-Protonen der Seitenketten liefern für γ bis ϵ ein breites Singulett bei 1.30 ppm. Das Signal des β -Protons ist bei 1.61 ppm als breites Singulett zu erkennen. Die α -Protonen liefern bei 2.70 ppm ebenfalls ein stark verbreitertes Singulett.

Im Bereich der Vinylischen-Protonen V_{trans} und V_{cis} sind lediglich bei sehr starker Vergrößerung des Spektrums im Untergrundrauschen Andeutungen der Signale zu erkennen. Das doppelte Dublett der dem Phenylring benachbarten V_A -Protonen wird durch das konjugierte System leicht Tieffeld verschoben und fällt bei 7.27 ppm zu einem breiten Singulett zusammen.

Das Signal für die aromatischen Protonen ist durch die Konjugation ebenfalls leicht Tieffeld verschoben und bei 7.41 ppm als breites Singulett zu erkennen.

Die Tatsache, dass für die vinylischen Protonen nur ein Signal bei 7.27 ppm zu erkennen ist, ist ein klarer Beweis dafür, dass das Polymer in einer all-*trans*-Konfiguration vorliegt. Es gibt keinen Hinweis auf eine *cis*-Verknüpfung (I in Abbildung 57), wie ein Literaturvergleich mit *cis/trans*-Poly[2,5-dihexyl-*p*-phenylen-vinyl] zeigt.¹⁶⁵ Dieses weist bei 6.65 ppm ein zusätzliches Signal für *cis*-Doppelbindungen auf.

Die α -Methylen-Protonen weisen ebenfalls nur ein Signal bei 2.70 ppm auf, welches auf eine hochgeordnete Struktur des Polymers schließen lässt. In der Literatur wird berichtet, dass das Poly[2,5-diheptyl-*p*-phenylen-vinyl], das über die Wessling-Route dargestellt wurde, zwei Signale für zwei stereochemisch unterschiedliche α -Methylen-Protonen bei 2.77 ppm und bei 2.43 ppm aufweist.¹⁶⁶ Das zweite Signal wurde dabei einer ungeordneten Struktur zugeordnet (II in Abbildung 57).

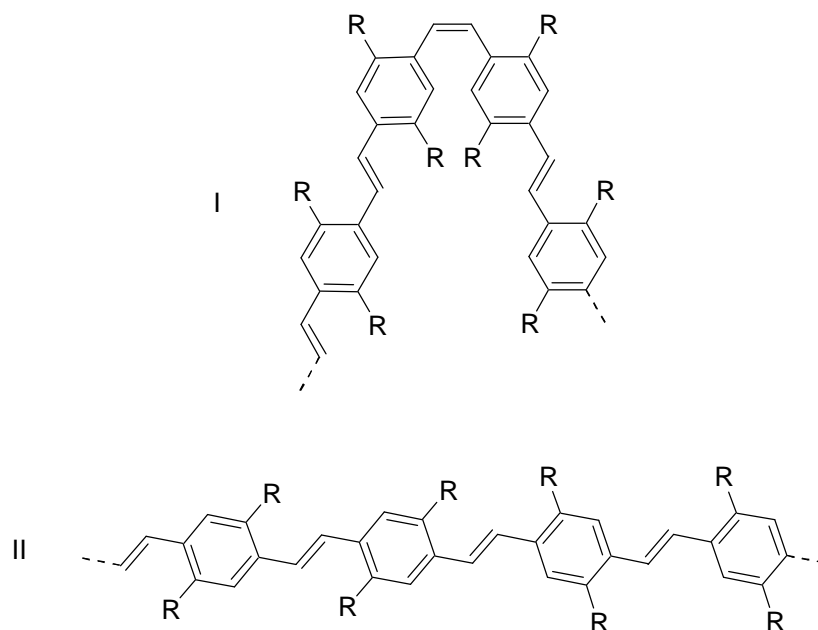


Abbildung 57: Mögliche strukturelle Defekte des Poly[2,5-di(2-ethylhexyl)-*p*-phenylen-vinylens] **49**.

Ferner zeigt die NMR-Analyse des Poly[2,5-di(2-ethylhexyl)-*p*-phenylen-vinylens] **49**, dass es bei den optimierten Reaktionsbedingungen trotz der erhöhten Reaktionstemperaturen zu keinerlei radikalischen Nebenreaktionen gekommen war. Es lassen sich im Spektrum keine Signale erkennen, die hierauf einen Hinweis geben könnten. Die durch ADMET-Polymerisation erhaltenen Polymere sind somit im Rahmen der NMR-Messgenauigkeit als defektfrei anzusehen.

3.2.2 Synthese und Charakterisierung von Poly[2,5-di(2-ethylhexyloxy)-*p*-phenylen-vinyl] **56**

Nachdem es durch Optimierung der Reaktionsbedingungen der ADMET-Polymerisation gelungen war, hochmolekulares und defektfreies Poly[2,5-di(2-ethylhexyl)-*p*-phenylen-vinyl] **49** darzustellen, sollte versucht werden, dies auf die Synthese von Poly[2,5-di(2-ethylhexyloxy)-*p*-phenylen-vinyl] **56** zu übertragen.

Aus der Literatur ist die Synthese von Poly[2,5-diheptyloxy-*p*-phenylen-vinyl] durch ADMET-Polymerisation unter Verwendung eines Schrock-Katalysators bekannt.³² Der dabei maximal erreichte Polymerisationsgrad liegt bei $P_n = 8$. Da sich Grubbs-Katalysatoren gegenüber den Schrock-Katalysatoren durch eine höhere Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen auszeichnen, bestand die Hoffnung, den Polymerisationsgrad durch Anwendung der optimierten Reaktionsbedingungen im Vergleich zur Literatur steigern zu können. Allerdings könnte es sich bei dem Monomer 1,4-Di(2-ethylhexyloxy)-2,5-divinylbenzol **20** um einen potentiellen Prächelatligen für das Rutheniumzentrum des Katalysators handeln, wie ein Vergleich der Struktur mit 2-Isopropoxystyrol, dem Prächelatligen des Hoveyda-Katalysators **6**, zeigt. Dies könnte zu einer zumindest teilweisen Inhibierung des Katalysators und somit zu einem geringeren Polymerisationsgrad als bei der Synthese von Poly[2,5-di(2-ethylhexyl)-*p*-phenylen-vinyl] **49** führen.

Zur Synthese des Polymers **56** ist wiederum ein hochreines Monomer **20** erforderlich. Bei der Darstellung des Monomers **19** hatte es sich bewährt, im letzten Schritt aus dem Dialdehyd **47** das Divinyl **19** darzustellen. Aufgrund des großen Polaritätsunterschiedes der beiden Verbindungen konnte das Monomer **19** effektiv durch Chromatographie aufgereinigt werden.

3.2.2.1 Synthese des Monomers 1,4-Di(2-ethylhexyloxy)-2,5-divinylbenzol 20

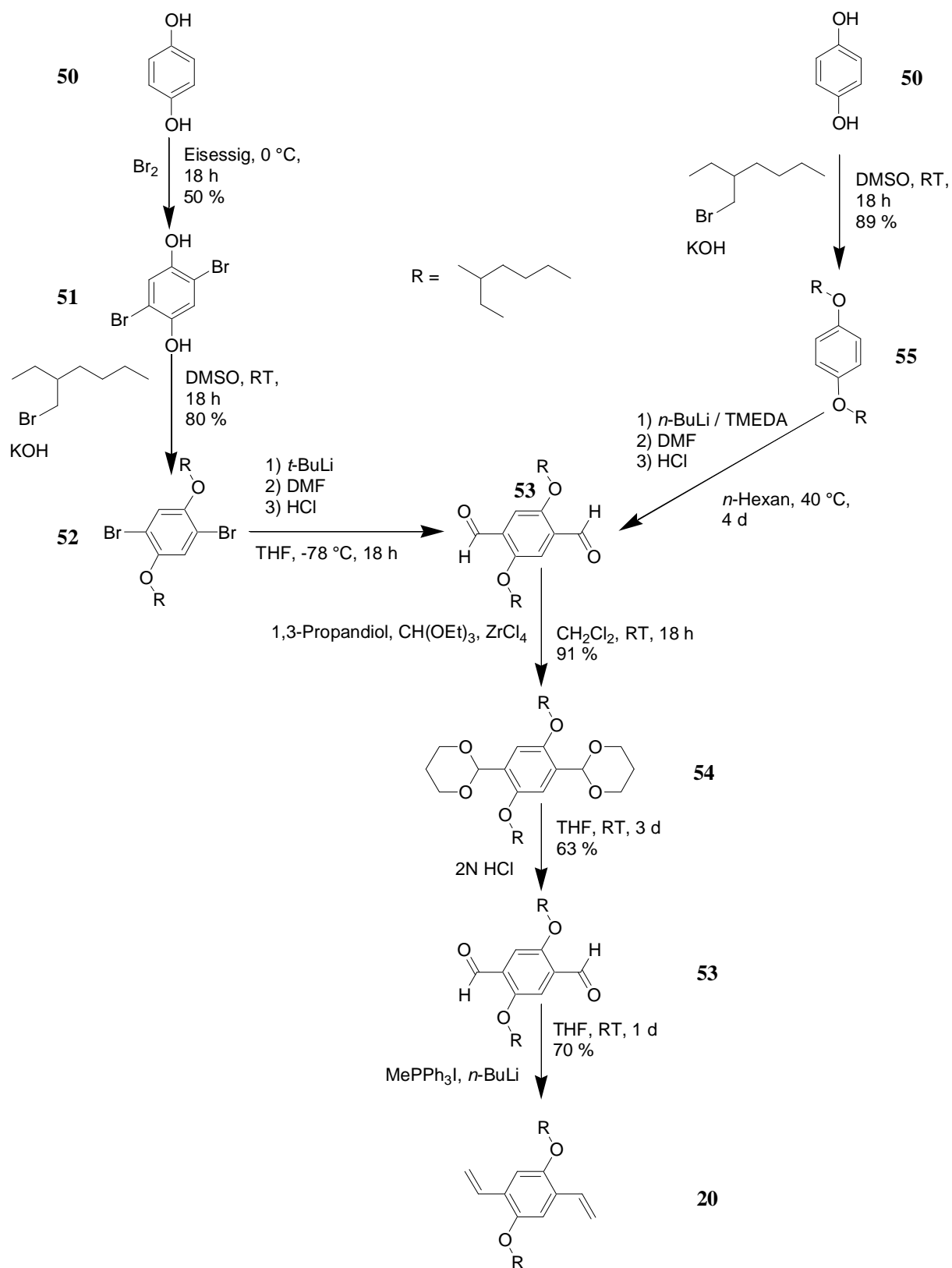


Abbildung 58: Syntheserouten zur Darstellung des Monomers 1,4-Di(2-ethylhexyloxy)-2,5-divinylbenzol 20.

Da sich bei der Synthese von 1,4-Di(2-ethylhexyl)-2,5-divinylbenzol **19** die „Lithiierungs-Route“ gegenüber der „Dinitril-Route“ als vorteilhafter erwiesen hatte, wurde versucht, diese auf die Synthese von 1,4-Di(2-ethylhexyloxy)-2,5-divinylbenzol **20** zu übertragen. Dabei sind zur Darstellung des Dialdehyds **53** ausgehend von Hydrochinon **50** prinzipiell zwei Möglichkeiten zu Lithiierung vorhanden. Diese werden im Folgenden näher dargestellt:

„Route 1“:

Bei „Route 1“ wurde das Hydrochinon **50** in einem ersten Schritt in Eisessig bromiert, wobei das Produkt **51** beim Rühren über Nacht ausfiel. Dieses wurde abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen.¹⁶⁷ Dabei erhielt man das saubere Produkt in einer befriedigenden Ausbeute von 50 %.

Im zweiten Schritt erfolgte die Einführung der Löslichkeitsgruppen durch eine Veretherung. Dazu wurde fein pulverisiertes Kaliumhydroxid in DMSO gelöst und anschließend werden das Dibromid **51** sowie 2-Ethylexylbromid zugegeben. Nachdem die Suspension über Nacht bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde die Reaktion durch Zugabe von Eiswasser gequencht.¹⁶⁸ Durch anschließende Aufarbeitung und säulenchromatographische Aufreinigung mit Cyclohexan als Laufmittel erhielt man das Produkt **52** in einer guten Ausbeute von 80 %.

Die dritte Stufe stellt den entscheidenden Schritt in der Monomersynthese dar: die Synthese des Dialdehyds **53**. Im Unterschied zur Synthese von 2,5-Di(2-ethylhexyl)-terephthaldialdehyd **47** muss hier die Lithiierung nicht sequenziell durchgeführt werden, da 1,4-Dibrom-2,5-di(2-ethylhexyloxy)-benzol **52** mit seinen beiden Phenolether-Funktionalitäten über gute *ortho*-dirigierende Gruppen verfügt, die die doppelt lithiierte Spezies stabilisieren können.¹⁵⁸

Zur Reaktion wurde **52** in THF gelöst und bei -78 °C mit *t*-BuLi lithiiert. Nachdem die Lösung bei dieser Temperatur für 2 h nachgerührt worden war, wurde DMF hinzugegeben und der Ansatz langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei erhielt man nach saurer Aufarbeitung mit 2 N HCl das Produkt **53** in guter Ausbeute. Allerdings handelte es sich hier wiederum um ein Gemisch aus Mono- und Dialdehyd. Im Unterschied zu 2,5-Di(2-ethylhexyl)-terephthaldialdehyd **47** war es an dieser Stelle nicht möglich, die beiden Substanzen chromatographisch zu trennen. Dies liegt vermutlich daran, dass es sich hier bei den beiden Löslichkeitsgruppen um Phenol-alkylether handelt. Diese verfügen im Gegensatz

zu reinen Alkyllöslichkeitsgruppen über eine geringe Polarität, die anscheinend jedoch groß genug ist, um bei den Moleküleigenschaften gegenüber den Aldehydgruppen zu dominieren. Aus diesem Grund wurde an dieser Stelle auf die weitere Aufarbeitung verzichtet und das Rohprodukt direkt in das Diacetal **54** umgewandelt. Diese Strategie der Polaritätsänderung durch Derivatisierung zur chromatographischen Trennung wurde bereits erfolgreich bei der Synthese von 2,5-Di(2-ethylhexyl)terephthaldialdehyd **47** in der „Dinitril-Route“ angewendet.

Zur Synthese des Diacetals **54** wurde das Rohprodukt in Dichlormethan gelöst und mit 1,3-Propandiol in Gegenwart von *ortho*-Ameisensäuretriethylester und Zirkontetrachlorid umgesetzt.¹⁵⁹ Nachdem der Ansatz über Nacht bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde dieser aufgearbeitet. Nach anschließender chromatographischer Trennung an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester/Triethylamin (20:2:0.5) als Laufmittel wurde das gewünschte Produkt **54** in einer guten Ausbeute von 65 % erhalten.

Im nächsten Schritt wurde durch saure Hydrolyse mit 2 N HCl in THF als Lösungsmittel bei Raumtemperatur das Dialdehyd **53** unter starkem Rühren wieder freigesetzt. Auch hier war analog zur Entschüttung von **47** die Reaktion sehr langsam. Daher wurde die Reaktion nach 3 d abgebrochen und das Dialdehyd **53** durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester (20:1) als Laufmittel isoliert. Um ein möglichst reines Dialdehyd **53** zu erhalten, wurde dieses zweimal nacheinander chromatographiert. Dabei ergab sich eine gute Ausbeute von 63 %. Der noch nicht vollständig hydrolysierte Rest wurde bei einer nächsten Charge erneut der Hydrolyse zugeführt und somit wieder verwertet.

Nachdem das Dialdehyd **53** vorlag, wurde dieses in einer Wittig-Reaktion durch Umsetzen mit Methylidentriphenylphosphoran in THF als Lösungsmittel in das Monomer 1,4-Di(2-ethylhexyloxy)-2,5-divinylbenzol **20** umgewandelt.⁶⁸ Nachdem die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde der Ansatz aufgearbeitet. Das Produkt erhielt man schließlich durch säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel mit *n*-Pentan/Diethylether (40:1) als Laufmittel in 70 %iger Ausbeute. Auch hier handelt es sich analog zur Aufreinigung von **19** eher um eine Säulenfiltration als um eine Chromatographie, da durch das äußerst unpolare Laufmittelgemisch außer dem gewünschten Produkt **20** alle anderen Substanzen auf der Säule verbleiben. Durch den niedrigen Siedepunkt des Laufmittels lässt sich dieses anschließend am Vakuum rückstandslos entfernen und man erhält das Produkt **20** in äußerst reiner Form.

„Route 2“:

Bei der zweiten Route erfolgte die Einführung der Löslichkeitsgruppen in der ersten Stufe. Dies geschah durch eine Veretherung von Hydrochinon **50** mit 2-Ethylhexylbromid in Gegenwart von feinpulverisiertem Kaliumhydroxid in DMSO.¹⁶⁸ Nachdem die Suspension über Nacht bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde die Reaktion durch Zugabe von Eiswasser gequencht. Nach anschließender Aufarbeitung und destillativer Aufreinigung erhielt man das Produkt **55** in einer sehr guten Ausbeute von 89 %.

Im Unterschied zur „Route 1“ erfolgte die Lithiierung hier nicht durch einen Brom-Lithium-Austausch, sondern durch direkte Deprotonierung der beiden *ortho*-Positionen. Aus der Literatur ist die Möglichkeit bekannt, Aromaten, die über mehrere OMe Gruppen als *ortho*-dirigierende Gruppen verfügen, direkt mehrfach zu lithiieren.¹⁵⁸ Durch Umsetzung mit DMF und anschließender saurer Aufarbeitung wird dabei das entsprechende Aldehyd erhalten.

Die Synthese erfolgte nach einer abgewandelten Literaturvorschrift.¹⁶⁹ Dazu wurde 1,4-Di(2-ethylhexyloxy)-benzol **55** in *n*-Hexan gelöst und nacheinander TMEDA und *n*-BuLi bei 0 °C zugegeben. Die Lösung wurde auf 40 °C erwärmt und für 4 d gerührt. Danach wurde die Lösung auf -78 °C gekühlt, *N*-Formylpiperidin hinzugegeben und die Lösung langsam über Nacht auf Raumtemperatur aufgewärmt. Nach saurer Hydrolyse und anschließender Aufarbeitung erhielt man das Produkt; allerdings lag auch hier wiederum ein Gemisch aus Mono- und Dialdehyd vor. Daher wurde hier ebenfalls auf eine weitere Aufreinigung verzichtet und das Rohprodukt direkt zu dem Diacetal **54** umgesetzt.

Die weiteren Syntheseschritte ab dem Dialdehyd **53** bis zum Zielmolekül 1,4-Di(2-ethylhexyloxy)-2,5-divinylbenzol **20** sind bei beiden Syntheserouten identisch. Diese wurden bereits eingehend bei der Besprechung der „Route 1“ beschrieben und werden daher an dieser Stelle nicht mehr besprochen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sowohl bei der „Route 1“ als auch bei der „Route 2“ ein Gemisch aus Mono- und Dialdehyd erhalten wird. Da „Route 2“ jedoch um eine Stufe kürzer und somit die Gesamtausbeute höher ist, ist diese gegenüber der „Route 1“ vorzuziehen.

3.2.2.2 Untersuchungen zur ADMET-Polymerisation von 1,4-Di(2-ethylhexyloxy)-2,5-divinylbenzol **20**

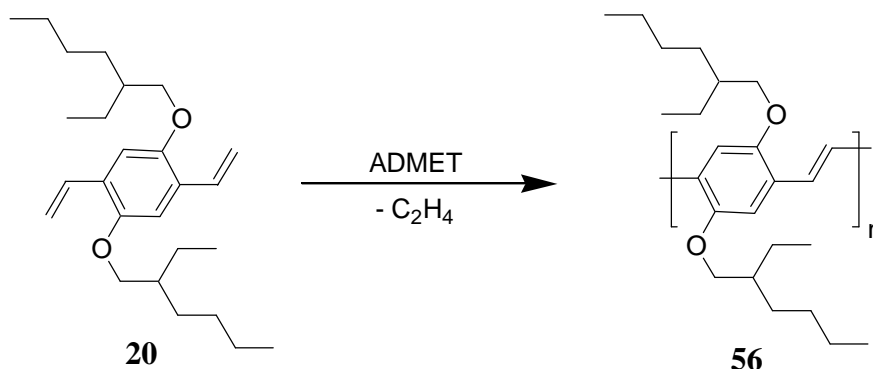


Abbildung 59: ADMET-Polymerisation von 1,4-Di(2-ethylhexyloxy)-2,5-divinylbenzol **20**.

Die Durchführung der Polymerisationsversuche erfolgte gemäß den in Abschnitt **3.2.1.4** optimierten Reaktionsbedingungen.

Dazu wurde zunächst das Monomer 1,4-Di(2-ethylhexyloxy)-2,5-divinylbenzol **20** in ein Schlenkrohr eingewogen und mehrfach entgast. Danach wurde die Katalysatorstammlösung (Grela) in 1,2,4-Trichlorbenzol zu dem Monomer gespritzt, der Magnetrührer eingeschaltet und ein Unterdruck von 20 mbar angelegt. Dabei konnte sofort eine leichte Gasentwicklung beobachtet werden. Nach Anlegen des Unterdrucks wurde die Heizung auf die jeweilige Reaktionstemperatur eingestellt und der Ansatz erwärmt. Im Verlauf der Reaktion von 3 d konnte wiederum beobachtet werden, wie sich die Fluoreszenzfarbe der Lösung beim Anhalten einer UV-Lampe änderte.

Die Änderung erfolgte von anfangs violett nach blau, grün dann gelb und schließlich orangerot. Allerdings geschah dies diesmal nicht innerhalb weniger Stunden, sondern dauerte einen ganzen Tag. Auch konnte ein von der Reaktionstemperatur abhängiger Verlauf der Farbänderung beobachtet werden. So änderte sich die Fluoreszenzfarbe bei einer Reaktionstemperatur von 45 °C lediglich bis grünlich gelb. Eine weitere Veränderung bis orangerot blieb aus. Bei einer Reaktionstemperatur von 55 °C sowie von 65 °C änderte sich die Fluoreszenzfarbe der Lösung bis gelborange. Lediglich bei einer Reaktionstemperatur von 75 °C erfolgte die Änderung der Fluoreszenzfarbe bis orangerot.

Im Gegensatz zur Synthese von Poly[2,5-di(2-ethylhexyl)-*p*-phenylen-vinyl] **49** erfolgte diesmal während der Reaktionszeit von 3 d - unter Anwendung der optimierten Reaktionsbedingungen - keine Zunahme der Viskosität der Lösung. Am Ende der

Reaktionszeit wurde die Reaktion abgebrochen, indem zunächst der Ansatz wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und der Unterdruck abgestellt wurde. Danach wurde Ethylvinylether zum Quenchen der Reaktion zugegeben und die Lösung für 1 h nachgerührt. Zur Isolierung des Produktes wurde die Lösung über eine mit Kieselgel gefüllte Pasteurpipette in Methanol getropft. Bei dem Ansatz mit 45 °C Reaktionstemperatur konnte kein Produkt ausgefällt werden. Bei den anderen Ansätzen hingegen fielen dabei wenige orangefarbige Flocken aus. Da die Menge des Niederschlags zu gering war, konnte dieser nicht abfiltriert werden. Aus diesem Grund erfolgte die Abtrennung des Produktes mit einer Zentrifuge. Der Rückstand wurde zur Reinigung mehrfach in Methanol suspendiert und erneut abzentrifugiert. Im Anschluss daran erfolgte die Trocknung des Produktes im Vakuum. Der Polymerisationsgrad wurde wiederum durch GPC-Analyse bestimmt und ist zusammen mit den genauen Reaktionsbedingungen in Tabelle 6 wiedergegeben.

Katalysator	Katalysator-konzentration [mol%]	Lösungsmittel	Monomer-konzentration [M]	Temp. [°C]	Zeit [d]	M _n [10 ³]	M _w /M _n	P _n
Grela	1	1,2,4-Trichlorbenzol	0.2	45	3	-	-	-
Grela	1	1,2,4-Trichlorbenzol	0.2	55	3	1.4	1.2	4
Grela	1	1,2,4-Trichlorbenzol	0.2	65	3	1.7	2.5	5
Grela	1	1,2,4-Trichlorbenzol	0.2	75	3	3.9	2.6	11

Tabelle 6: Reaktionsbedingungen der Versuche zur ADMET-Polymerisation von 1,4-Di(2-ethylhexyloxy)-2,5-divinylbenzol **20**.

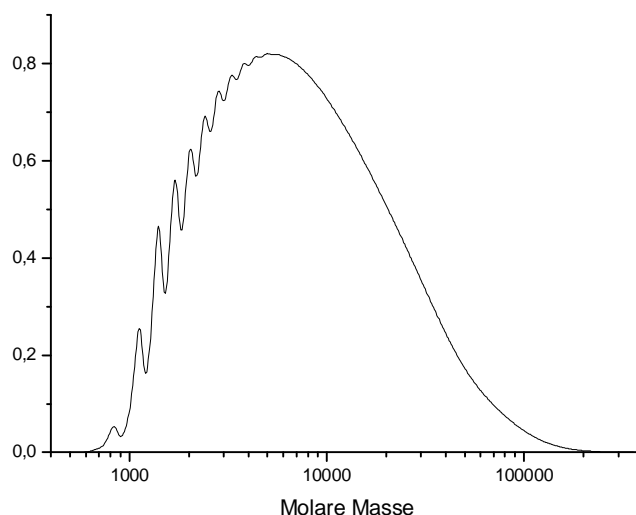


Abbildung 60: GPC-Kurve des OPPVs **56** mit einem Polymerisationsgrad von $P_n = 11$.

Betrachtet man die erzielten Polymerisationsgrade, so fällt auf, dass diese um das Zwanzigfache niedriger als bei der Polymerisation von 1,4-Di(2-ethylhexyl)-2,5-divinylbenzol **19** sind. Dieses Ergebnis ist prinzipiell nicht weiter verwunderlich, wurde doch schon vor Durchführung der Versuche mit der Möglichkeit der Inhibierung des Katalysators durch Bildung eines durch *O*-Koordinat ion stabilisierten Intermediates gerechnet.

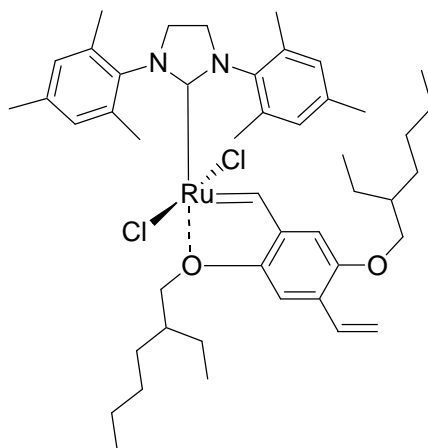


Abbildung 61: Mögliche Inhibierung des Katalysators durch Bildung eines durch *O*-Koordinat ion stabilisierten Intermediates.

Allerdings wurde nicht mit einem solch niedrigen Polymerisationsgrad gerechnet, da die 2-Ethylhexyloxy-Löslichkeitsgruppe doch sterisch recht anspruchsvoll ist. Daher wurde eingangs vermutet, dass zumindest bei höheren Reaktionstemperaturen die *O*-Koordinat ion

recht labil sein könnte. In der Tat ist es bei einer Reaktionstemperatur von 75 °C möglich, ein orangerot fluoreszierendes Poly[2,5-di(2-ethylhexyl)-*p*-phenylen-vinyl] **56** zu erhalten. Allerdings handelt es sich bei diesem Produkt um ein Pulver, das über keinerlei filmbildende Eigenschaften verfügt. Jedoch sind gerade diese eine wichtige Voraussetzung zur Fertigung leistungsfähiger OLEDs.

Somit ließen sich die zuvor optimierten Reaktionsbedingungen der ADMET-Polymerisation nicht auf die Synthese von Poly[2,5-di(2-ethylhexyloxy)-*p*-phenylen-vinyl] **56** übertragen. Betrachtet man das Monomer 1,4-Di(2-ethylhexyloxy)-2,5-divinylbenzol **20** als Modellverbindung für andere Monomere mit einer *ortho*-ständigen funktionellen Gruppe, so ist zu vermuten, dass es auch bei diesen zu einer Inhibierung des Katalysators durch Bildung eines mehrfach koordinierten Intermediates kommt. Zur Synthese hochmolekularer konjugierter Polymere durch ADMET-Polymerisation ist es daher anscheinend eine notwendige Voraussetzung, dass das eingesetzte Monomer über keine funktionellen Gruppen in *ortho*-Position verfügt.

3.2.2.3 Strukturuntersuchung des Polymers Poly[2,5-di(2-ethylhexyloxy)-*p*-phenylen-vinyl] **56** durch NMR-Spektroskopie

Die Strukturuntersuchung des Poly[2,5-di(2-ethylhexyl)-*p*-phenylen-vinyl]s **49** durch NMR-Spektroskopie hatte gezeigt, dass dieses in einer all-*trans*-Konfiguration vorliegt. Es konnten dabei keinerlei Hinweise auf unerwünschte Nebenreaktionen gefunden werden.

Im Monomer 1,4-Di(2-ethylhexyloxy)-2,5-divinylbenzol **20** sind die Vinyl-Gruppen durch den positiven induktiven Effekt der *ortho*-ständigen Ether-Gruppen stark aktiviert. Dies macht sie insbesondere bei höheren Reaktionstemperaturen für radikalische Nebenreaktionen leicht zugänglich. Auch könnte es möglicherweise durch Bildung eines durch *O*-Koordination stabilisierten Intermediates zu einer teilweisen *cis*-Verknüpfung im Polymer kommen.

Die beiden ¹H-NMR-Spektren des Monomers 1,4-Di(2-ethylhexyloxy)-2,5-divinylbenzol **20** und Poly[2,5-di(2-ethylhexyloxy)-*p*-phenylen-vinyl] **56** sind in Abbildung **62** und Abbildung **63** wiedergegeben. Es erfolgt eine vollständige Zuordnung der Signale beider Verbindungen:

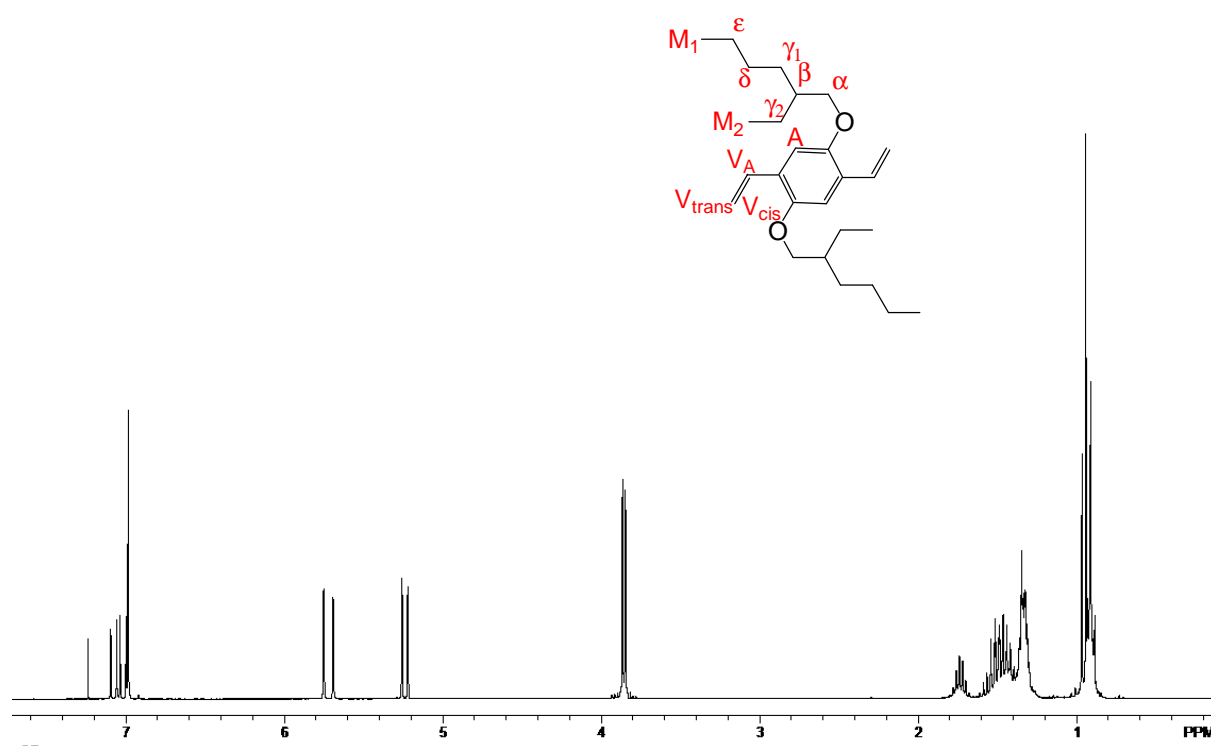


Abbildung 62: ^1H -NMR-Spektrum des Monomers 1,4-Di(2-ethylhexyloxy)-2,5-divinylbenzol **20**.

Im Monomer 1,4-Di(2-ethylhexyloxy)-2,5-divinylbenzol **20** sind die aliphatischen Protonen der Seitenketten bei einer chemischen Verschiebung von 0.88 bis 3.86 ppm zu erkennen. Die endständigen Methylgruppen M liefern dabei ein Multiplett um 0.93 ppm. Die Methylen-Protonen der Seitenketten liefern für γ bis ϵ ein Multiplett von 1.31 bis 1.56 ppm. Für das Signal des β -Protons ist um 1.74 ppm ebenfalls als Multiplett zu erkennen. Das Signal der α -Protonen ist durch die Ether-Funktion deutlich Tieffeld verschoben und liefert durch die Kopplung mit dem β -Proton ein Dublett bei 3.86 ppm.

Die V_{trans} -Protonen liefern bei 5.24 ppm ein doppeltes Dublett und für die V_{cis} -Protonen ist bei 5.72 ppm ebenfalls ein doppeltes Dublett zu erkennen. Die dem Phenylring benachbarten V_A -Protonen liefern wiederum ein doppeltes Dublett bei 7.04 ppm, von dem ein Peak unter dem Signal des aromatischen Protons A bei 7.00 ppm liegt.

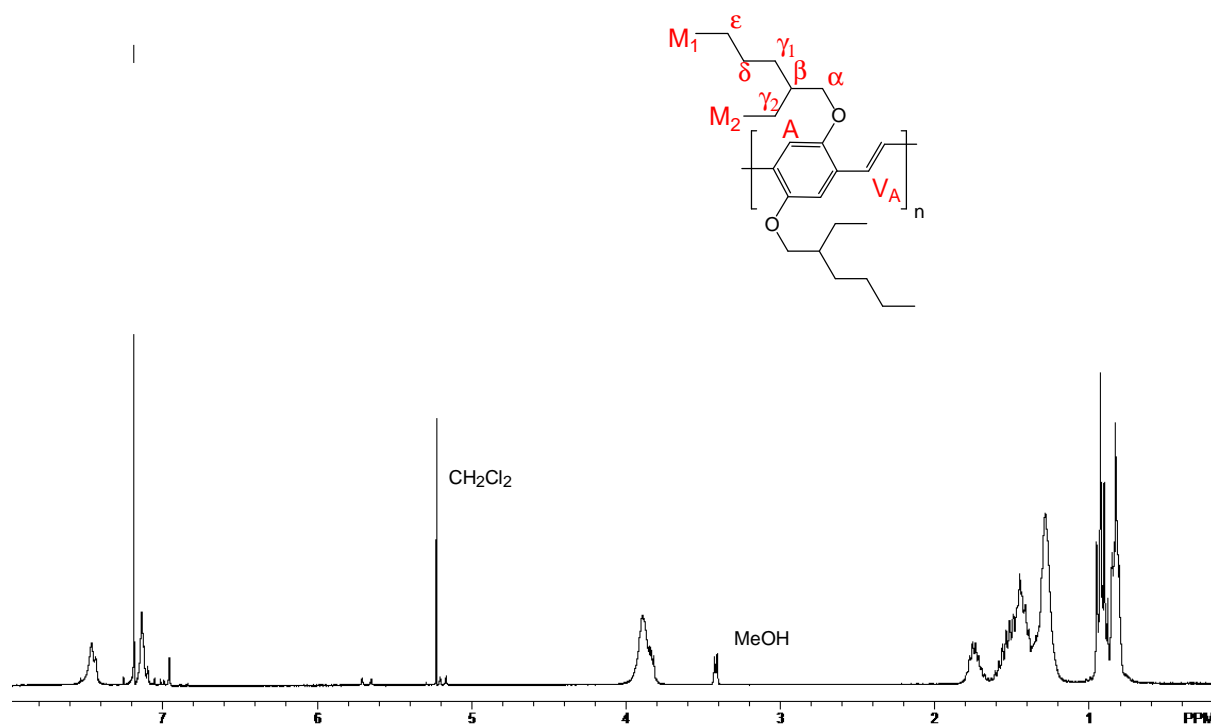


Abbildung 63: ^1H -NMR-Spektrum des Poly[2,5-di(2-ethylhexyloxy)-*p*-phenylen-vinylens] **56**.

Beim Betrachten des Spektrums des Poly[2,5-di(2-ethylhexyloxy)-*p*-phenylen-vinylens] **56** fällt auf, dass die meisten Signale verbreitert sind, jedoch bei weitem nicht so ausgeprägt, wie dies beim Poly[2,5-di(2-ethylhexyl)-*p*-phenylen-vinylens] **49** der Fall ist. Bei den Signalen der Löslichkeitsgruppen lässt sich sogar noch eine gewisse Feinstruktur erkennen. Ferner sind die Signale der vinylischen Endgruppen bei 5.24 ppm (V_{trans} -Protonen), 5.72 ppm (V_{cis} -Protonen) und 7.04 ppm (V_A -Protonen) deutlich zu identifizieren. Die geringe Verbreiterung der meisten Signale und die deutlich beobachtbaren Signale der vinylischen Endgruppen lassen sich auf den niedrigen Polymerisationsgrad des Poly[2,5-di(2-ethylhexyloxy)-*p*-phenylen-vinylens] **56** zurückführen.

Im Poly[2,5-di(2-ethylhexyloxy)-*p*-phenylen-vinylens] **56** weisen die aliphatischen Protonen ebenfalls eine chemische Verschiebung von 0.84 bis 3.89 ppm auf. Dabei liefern die endständigen Methylgruppen M ein Multipllett um 0.90 ppm. Die Methylen-Protonen der Seitenketten liefern für γ bis ϵ ebenfalls ein Multipllett von 1.20 bis 1.61 ppm. Das Signal des β -Protons ist um 1.76 ppm als Multipllett zu erkennen. Das Signal der α -Protonen ist als verbreitertes Multipllett bei 3.89 ppm zu erkennen.

Das Signal für die aromatischen Protonen A ist durch das konjugierte System leicht Tieffeld verschoben und ist als breites Singulett bei 7.14 ppm zu erkennen.

Das Signal der Vinylen-Protonen des Poly[2,5-di(2-ethylhexyloxy)-*p*-phenylen-vinylens] **56** ist im Vergleich zum Poly[2,5-di(2-ethylhexyl)-*p*-phenylen-vinyl] **49** stark Tieffeld verschoben (ca. 0.20 ppm) und befindet sich bei 7.46 ppm. Diese starke Tieffeld Verschiebung lässt sich auf die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Vinylen-H-Atomen und den O-Atomen der 2-Ethylhexyloxy-Löslichkeitsgruppen zurückführen.

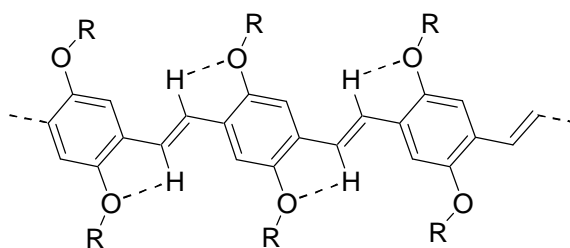


Abbildung 64: Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Vinyl-H-Atomen und den O-Atomen der 2-Ethylhexyloxy-Löslichkeitsgruppen.

Für die Vinylen-Protonen des Poly[2,5-di(2-ethylhexyloxy)-*p*-phenylen-vinylens] **56** ist analog zum Poly[2,5-di(2-ethylhexyl)-*p*-phenylen-vinyl] **49** nur ein Signal zu erkennen. Dies ist ein deutlicher Beweis, dass das Oligomer ebenfalls ausschließlich *trans*-konfiguriert ist.

Auch sind bei der NMR-Analyse keine Signale zu erkennen, die trotz der Aktivierung der Vinyl-Gruppen durch die *ortho*-ständigen Ether-Gruppen auf radikalische Nebenreaktionen schließen lassen.

Aus diesen Gründen ist das Poly[2,5-di(2-ethylhexyloxy)-*p*-phenylen-vinyl] **56** im Rahmen der NMR-Messgenauigkeit ebenfalls als defektfrei anzusehen.

3.2.3 Synthese und Charakterisierung von Poly[9,9-di(2-ethylhexyl)-fluorenyl-2,7-vinylen] **60**

Polyfluoren ist aufgrund seiner hohen Photolumineszenz und thermischen Stabilität das am weitesten verbreitete blau emittierende Polymer. Aus diesem Grund findet es sowohl in der Forschung als auch in der technischen Anwendung breite Verwendung.^{170,171} Eine neuere Anwendung ist die Verwendung von auf Polyfluoren basierenden metallorganischen Copolymeren als phosphoreszierende Emittermaterialien.^{118,119} Zur Synthese der Polyfluorene wird dabei in erster Linie die Suzuki-Kupplung eingesetzt. Bei dieser Methode muss aber sehr genau auf die stöchiometrische Einwaage der Comonomere geachtet werden, um einen hohen Polymerisationsgrad zu erreichen. Ein weiterer Nachteil der Methode ist, dass das resultierende Polymer keine definierten Kettenenden aufweist.

Diese Probleme ließen sich durch die Verwendung von Poly[9,9-di(2-ethylhexyl)-fluorenyl-2,7-vinylen] **60** umgehen.

Nomura beschreibt die Synthese von Poly[9,9-di(*n*-octyl)-fluorenyl-2,7-vinylen] durch ADMET-Polymerisation. Dabei erreicht er unter Verwendung eines Schrock-Katalysators einen Polymerisationsgrad von $P_n \approx 76$.²¹⁷

Wie sich bei der Synthese des Poly[2,5-di(2-ethylhexyl)-*p*-phenylen-vinylens] **49** gezeigt hatte, ist es durch das optimierte Reaktionsprotokoll der ADMET-Polymerisation möglich, defektfreie Polyarylenvinylene mit hohem Polymerisationsgrad darzustellen. Aufgrund des Reaktionsmechanismus muss bei der Anwendung der ADMET-Polymerisation zur Copolymersynthese auch nicht peinlichst genau auf die Stöchiometrie der Comonomere geachtet werden.

Aus diesen Gründen sollte die Synthese von Poly[9,9-di(2-ethylhexyl)-fluorenyl-2,7-vinylen] **60** durch ADMET-Polymerisation näher untersucht werden. Dazu war zunächst wieder ein hochreines Monomer erforderlich. Aufgrund der sehr guten Erfahrungen mit der Wittig-Reaktion zur Darstellung der beiden hochreinen Divinylene **19** und **20** sollte diese auch diesmal wieder zur Synthese des Monomers 9,9-Di(2-ethylhexyl)-2,7-divinylfluoren **21** eingesetzt werden.

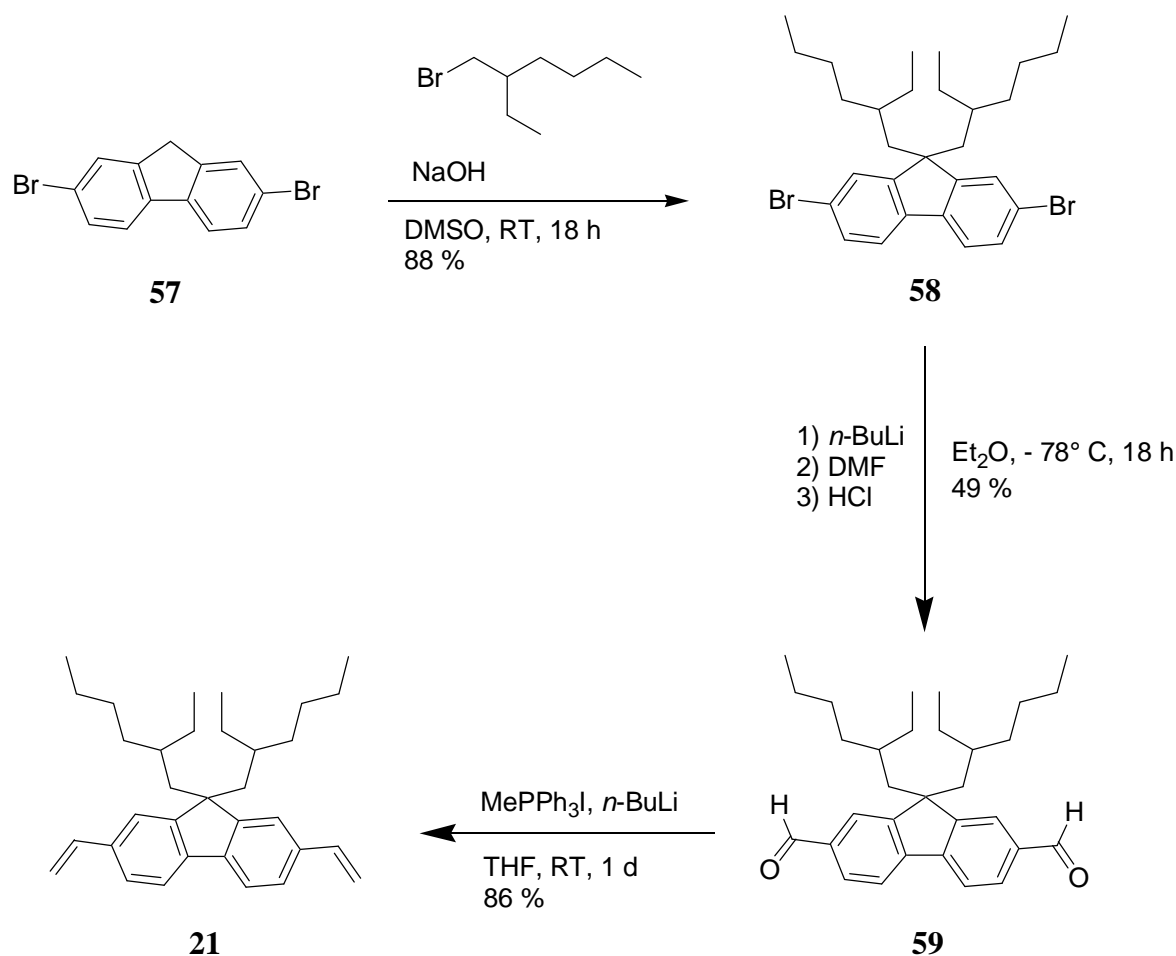
3.2.3.1 Synthese des Monomers 9,9-Di(2-ethylhexyl)-2,7-divinylfluoren **21**

Abbildung 65: Syntheseroute zur Darstellung des Monomers 9,9-Di(2-ethylhexyl)-2,7-divinylfluoren **21**.

Bei der Synthese von 9,9-Di(2-ethylhexyl)-2,7-divinylfluoren **21**, ausgehend von 2,7-Dibromfluoren **57**, wurden in der ersten Stufe die beiden 2-Ethylhexyl-Löslichkeitsgruppen nach einer Literaturvorschrift eingeführt.¹⁷²

Dazu wurden das 2,7-Dibromfluoren **57**, 2-Ethylhexylbromid und Triethylbenzylammoniumbromid als Phasentransferkatalysator in DMSO gelöst. Danach erfolgte die Zugabe von 50 %iger Natriumhydroxid-Lösung und der Ansatz wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung der Reaktion und säulenchromatographischer Reinigung mit Cyclohexan als Laufmittel erhielt man das Produkt **58** in einer sehr guten Ausbeute von 88 %.

Im zweiten Schritt erfolgte die Formylierung unter Standardbedingungen.¹⁵⁸ Im Gegensatz zur Synthese von 2,5-Di(2-ethylhexyl)terephthaldialdehyd **47** musste diesmal die Lithiierung

nicht sequenziell durchgeführt werden, da in diesem Fall der Brom-Lithium-Austausch nicht am selben Kern stattfindet. Die beiden Phenyleinheiten sind zwar im Fluoren direkt miteinander verbunden, dennoch ist anscheinend die Konjugation gering genug, so dass sich die doppelt lithiierte Spezies bilden kann.¹⁷³

Zur Synthese wurde 2,7-Dibrom-9,9-di(2-ethylhexyl)fluoren **58** in Diethylether gelöst und bei -78 °C mit *n*-BuLi versetzt. Nachdem die Lösung für 2 h bei dieser Temperatur gerührt worden war, erfolgte die Zugabe von DMF. Der Ansatz wurde über Nacht langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt, und anschließend durch Zugabe von 2 N HCl hydrolysiert. Nach der Aufarbeitung wurde ein Gemisch aus Mono- und Dialdehyd erhalten, das sich chromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester (10:1) als Laufmittel trennen ließ. Um ein möglichst reines Dialdehyd **59** zu erhalten, wurde dieses zweimal nacheinander chromatographiert. Dabei wurde das gewünschte Produkt **59** in einer befriedigenden Ausbeute von 49 % erhalten.

Im letzten Syntheseschritt erfolgte unter Standardbedingungen die Umsetzung des Dialdehyds **59** in einer Wittig-Reaktion.⁶⁸ Das Edukt **59** wurde dazu in THF gelöst und durch Umsetzen mit Methylidentriphenylphosphoran bei Raumtemperatur in das Monomer 9,9-Di(2-ethylhexyl)-2,7-divinylfluoren **21** umgewandelt. Der Ansatz wurde über Nacht weiter gerührt und anschließend aufgearbeitet. Durch Säulenchromatographie mit *n*-Pentan als Laufmittel erhielt man schließlich das Produkt **21** in guter Ausbeute (86 %) und hoher Reinheit.

3.2.3.2 Untersuchungen zur ADMET-Polymerisation von 9,9-Di(2-ethylhexyl)-2,7-divinylfluoren **21**

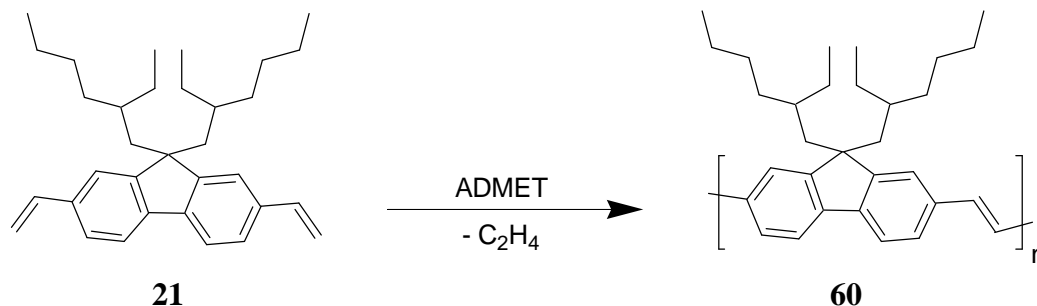


Abbildung 66: ADMET-Polymerisation von 9,9-Di(2-ethylhexyl)-2,7-divinylfluoren **21**.

Die Synthese des Poly[9,9-di(2-ethylhexyl)-fluorenyl-2,7-vinylene]s **60** erfolgte gemäß den bei der Darstellung des Poly[2,5-di(2-ethylhexyl)-*p*-phenylene-vinylene]s **49** optimierten Reaktionsbedingungen zur ADMET-Polymerisation.

Zur Durchführung wurde das Monomer in ein Schlenkrohr eingewogen und mehrfach entgast. Nach Zugabe der 1,2,4-Trichlorbenzol-Katalysatorstammlösung (Grela) wurde der Magnetrührer eingeschaltet und ein Unterdruck von 20 mbar angelegt. Dabei konnte wiederum bereits bei Raumtemperatur eine sofortige Gasentwicklung beobachtet werden. Nachdem der Unterdruck angelegt worden war, wurde der Ansatz auf 45 °C Reaktionstemperatur erwärmt. Im Verlauf der ersten halben Stunde erfolgte eine Änderung der Fluoreszenzfarbe von violett nach türkisblau. Nach ungefähr 2 h hatte die Gasentwicklung stark nachgelassen und es stiegen nur noch vereinzelt Ethenblasen auf. Nach 1 d Reaktionszeit war aus der Lösung ein gelblich grünes Pulver ausgefallen, dessen Menge bis zum Ende der Reaktionszeit deutlich zunahm. Nach 3 d war aus dem pulvrigen Niederschlag ein dicker Klumpen geworden. Die Reaktion wurde beendet, indem der Ansatz zunächst wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und der Unterdruck abgestellt wurde. Da ein Großteil des Polymers ausgefallen war, wurde dieses, vor der Zugabe von Ethylvinylether zum Quenchen der Reaktion, mit Toluol wieder gelöst. Die türkis fluoreszierende Lösung wurde noch für 1 h nachgerührt, bevor sie über eine mit Kieselgel gefüllte Pasteurpipette in Aceton getropft wurde. Die dabei ausfallenden gelblich grünen Flocken wurden abfiltriert, mit Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet. Eine anschließende GPC-Analyse ergab, dass das Polymer einen Polymerisationsgrad von lediglich $P_n = 42$ hatte.

Dieser Polymerisationsgrad war um etwa die Hälfte niedriger als der unter identischen Reaktionsbedingungen erhaltene Polymerisationsgrad ($P_n = 81$) des Poly[2,5-di(2-ethylhexyl)-*p*-phenylen-vinylens] **49**. Auf den ersten Blick erscheint dies seltsam, verfügt doch 9,9-Di(2-ethylhexyl)-2,7-divinylfluoren **21** über keinerlei funktionelle Gruppen, die durch eine mögliche Koordination die ADMET-Polymerisation stören könnten. Es wurde daher vermutet, dass das Wachstum des Polymers durch dessen Ausfallen während der Reaktion behindert worden war. Aus diesem Grund wurden zwei weitere Ansätze mit einer jeweils geringeren Monomerkonzentration durchgeführt. Die genauen Reaktionsbedingungen und die durch anschließende GPC-Analyse bestimmten Polymerisationsgrade sind in Tabelle 7 wiedergegeben.

Katalysator	Katalysator-konzentration [mol%]	Lösungsmittel	Monomer-konzentration [M]	Temp. [°C]	Zeit [d]	M_n [10^3]	M_w/M_n	P_n
Grela	1	1,2,4-Trichlorbenzol	0.20	45	3	17.4	1.9	42
Grela	1	1,2,4-Trichlorbenzol	0.10	45	3	25.8	2.3	62
Grela	1	1,2,4-Trichlorbenzol	0.05	45	3	34.5	2.7	84
Grela	1	1,2,4-Trichlorbenzol	0.05	55	3	73.5	2.7	178

Tabelle 7: Reaktionsbedingungen der Versuche zur ADMET-Polymerisation von 9,9-Di(2-ethylhexyl)-2,7-divinylfluoren **21**.

Anhand der Messergebnisse ist deutlich zu erkennen, dass der erreichbare Polymerisationsgrad des Poly[9,9-di(2-ethylhexyl)-fluorenyl-2,7-vinylens] **60** entscheidend von dessen schlechter Löslichkeit beeinflusst wird. Entsteht bei der Polymerisation von Poly[2,5-di(2-ethylhexyl)-*p*-phenylen-vinylens] **49** eine hochviskose Lösung, so fällt im Verlauf der Polymerisation von 9,9-Di(2-ethylhexyl)-2,7-divinylfluoren **21** das Polymer ab einem gewissen Polymerisationsgrad einfach aus. Die Reaktionslösung an sich zeigt dabei keinerlei Zunahme einer Viskosität. Lediglich durch das immer weiter ausfallende Polymer wird gegen Ende der Reaktion das Rühren erschwert.

Als nächstes wurde die Reaktionstemperatur auf 55 °C erhöht. Nach bereits 1 d Reaktionszeit war so viel Produkt ausgefallen, dass der Ansatz kaum noch rührfähig war. Am Ende der Reaktionszeit von 3 d war aus der Suspension ein großer Polymer-Klumpen geworden. Zur Aufarbeitung wurde versucht, das ausgefallene Polymer durch Toluol wieder zu lösen. Dieses

gestaltete sich jedoch als sehr schwierig. Es gelang erst unter Verwendung eines großen Überschusses an Toluol und unter Erwärmen der Suspension, das Polymer in Lösung zu bringen. Nachdem die Toluol-Lösung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt war, blieb das Polymer jedoch gelöst. Die weitere Aufarbeitung erfolgte analog zu den vorangegangenen Versuchen.

Eine anschließende GPC-Analyse des Polymers ergab einen Polymerisationsgrad von $P_n = 178$.

Da das Poly[9,9-di(2-ethylhexyl)-fluorenyl-2,7-vinyl] **60** aber sehr schlecht löslich ist und bereits mit einem Polymerisationsgrad von $P_n = 178$ nur unter großen Schwierigkeiten in Toluol gelöst werden konnte, wurde auf zusätzliche Polymerisationsversuche mit weiter gesteigerten Reaktionstemperaturen verzichtet.

Eine derart schlechte Löslichkeit war zunächst überraschend. Vergleicht man aber die Strukturen der beiden Polymere Poly[2,5-di(2-ethylhexyl)-*p*-phenylen-vinyl] **49** und Poly[9,9-di(2-ethylhexyl)-fluorenyl-2,7-vinyl] **60** miteinander, so gibt es doch zwei wesentliche Unterschiede. Zum einen verfügt das Polymer **60** nur über eine Löslichkeitsgruppe pro Phényleinheit, das Polymer **49** dagegen über zwei. Der zweite, vielleicht sogar wichtigere Unterschied ist, dass die Löslichkeitsgruppen im Polymer **60** in eine Richtung zeigen. Das Polymer **49** ist dagegen durch seine in unterschiedliche Richtungen zeigenden Löslichkeitsgruppen quasi eingehüllt. Dadurch wird eine Aggregation der einzelnen Polymerketten wirksam verhindert. Im Polymer **60** ist es dagegen durchaus denkbar, dass es durch die vom Polymerrückgrat wegweisenden Löslichkeitsgruppen zumindest zu einer teilweisen Aggregation einzelner Polymersegmente kommt. Diese Vermutung einer Aggregation wird auch durch die Morphologie der Polymere unterstützt. Im Gegensatz zum Poly[2,5-di(2-ethylhexyl)-*p*-phenylen-vinyl] **49**, das flexible Folien bildet, formt das Poly[9,9-di(2-ethylhexyl)-fluorenyl-2,7-vinyl] **60** harte spröde Brocken.

3.2.4 Vergleich der optischen Eigenschaften der Polymere **49**, **56** und **60**

Schon mit bloßem Auge ist zu erkennen, dass die Polymere **49**, **56** und **60** sich in Abhängigkeit zu ihrer Struktur stark in ihrer Farbe unterscheiden. Die Farbigkeit entsteht durch $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge des ausgedehnten konjugierten π -Elektronensystems der Verbindungen.

Die Absorptions- und Emissionsspektren der jeweiligen Polymere wurden in Lösung (10^{-5} M, in THF) vermessen und sind in Abbildung **67** und Abbildung **68** miteinander verglichen. Die spektroskopischen Daten der Polymere sind in Tabelle **8** zusammengefasst.

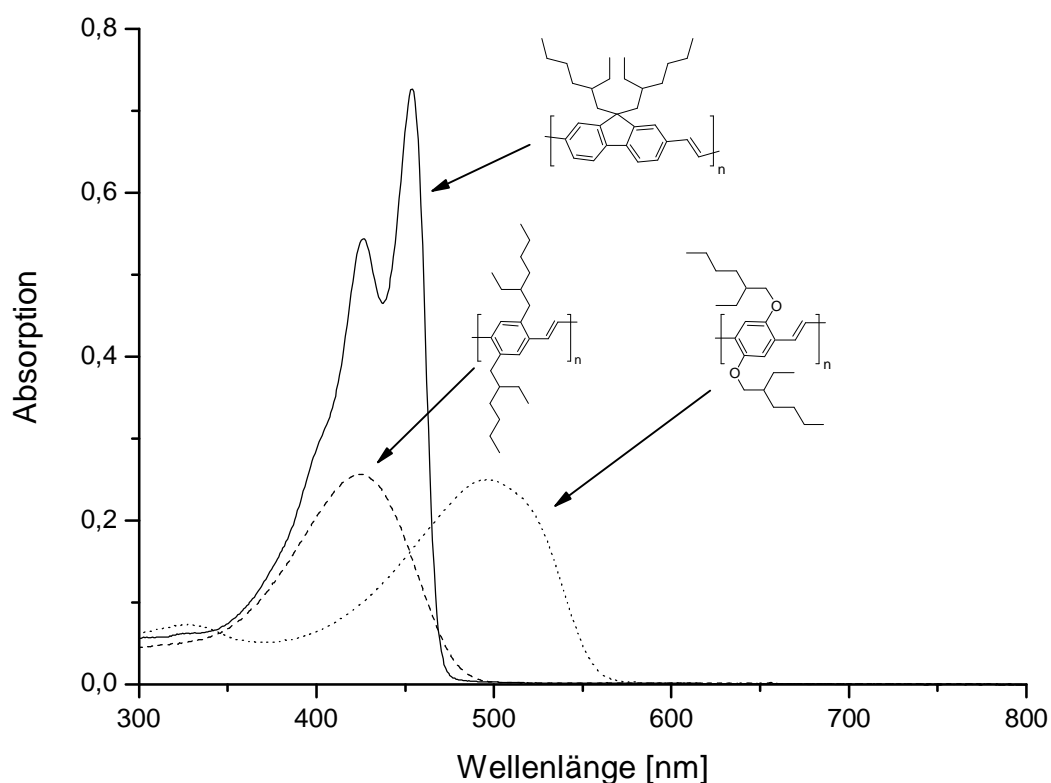


Abbildung 67: Vergleich der Absorptionsspektren der Polymere **49**, **56** und **60** (10^{-5} M, in THF).

Durch die gute Solvation des Poly[2,5-di(2-ethylhexyl)-*p*-phenylen-vinylens] **49** und die große Anzahl an Freiheitsgraden, die die Polymerkette in Lösung aufweist, besitzt dieses ein für Lösungen konjugierter Polymere typisches breites unstrukturiertes Absorptionsspektrum.¹⁷⁴

Die nicht kristalline Umgebung eines Moleküls unterliegt einer statistischen Verteilung, die die Entropie des Systems erhöht. Daraus resultiert für jedes identische Einzelmolekül eine unterschiedliche Beeinflussung der elektronischen Zustände. Bei Polymeren kommt als weiterer Unordnungsparameter die effektive Konjugationslänge der Chromophorsegmente hinzu. Beides führt zur Überlagerung der Absorptions- bzw. Emissionsspektren der Einzelmoleküle, woraus eine inhomogene Bandenverbreiterung resultiert.

Das Absorptionsmaximum liegt bei 423 nm. Ein Vergleich mit dem Absorptionsspektrum des von Nomura ebenfalls durch ADMET-Polymerisation dargestellten Poly[2,5-di(2-ethylhexyl)-*p*-phenylen-vinylens] zeigt, dass dessen Absorptionsmaximum (ebenfalls in THF gemessen) bei 412 nm liegt.³⁵ Die bathochrome Verschiebung von 11 nm liegt vermutlich an deren unterschiedlichem Polymerisationsgrad. So weist das in der Literatur beschriebene PPV einen Polymerisationsgrad von lediglich $P_n \approx 70$ auf. Das untersuchte Poly[2,5-di(2-ethylhexyl)-*p*-phenylen-vinylens] **49** besitzt dagegen einen Polymerisationsgrad von $P_n = 227$. Durch diese größere Ausdehnung des konjugierten Systems ist die vorhandene bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums leicht zu erklären.

Bei dem Absorptionsspektrum des Poly[2,5-di(2-ethylhexyloxy)-*p*-phenylen-vinylens] **56** bewirken die beiden Alkoxy-Löslichkeitsgruppen, als auxochrome Gruppen, im Vergleich zum Polymer **49** eine starke bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums hin zu 496 nm. Die freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome treten dabei mit den π -Bindungen in Wechselwirkung und bewirken somit eine Absenkung des HOMO-LUMO-Abstandes. Auch dieses Spektrum ist breit und unstrukturiert. Ein Vergleich mit dem Absorptionsspektrum von Poly[5-methoxy-2-(2'-ethylhexyloxy)-*p*-phenylen-vinylens] (MEH-PPV) zeigt, dass dessen Absorptionsmaximum bei 501 nm liegt.¹⁷⁵ Die Tatsache, dass das Absorptionsmaximum des durch ADMET-Polymerisation dargestellten Poly[2,5-di(2-ethylhexyloxy)-*p*-phenylen-vinylens] **56** leicht um 5 nm hypsochrom verschoben ist, könnte an der unterschiedlichen Struktur der beiden Polymere liegen. Es könnte aber auch ein Hinweis darauf sein, dass bei einem Polymerisationsgrad von $P_n = 11$ des durch ADMET-Polymerisation dargestellten Oligomers die Konvergenzgrenze der effektiven Kettenlänge noch nicht erreicht ist.¹⁷⁶

Das Absorptionsspektrum von Poly[9,9-di(2-ethylhexyl)-fluorenyl-2,7-vinylens] **60** weist zwei Absorptionsbanden bei 427 nm und bei 454 nm auf. Zusätzlich ist kurz über 400 nm eine Schulter zu erkennen. Ein Vergleich mit dem Absorptionsspektrum des von Nomura ebenfalls durch ADMET-Polymerisation dargestellten Poly[9,9-di(*n*-octyl)-fluorenyl-2,7-vinylens] zeigt,

dass dieses ebenfalls zwei Absorptionsbanden bei 428 nm und bei 455 nm aufweist.²¹⁷ Im Rahmen der Messgenauigkeit können die beiden Spektren als identisch angesehen werden. Die Existenz zweier Banden könnte auf eine geringere Wechselwirkung des Polymers **60** im Vergleich zu den Polymeren **49** und **56** mit dem Lösungsmittel schließen lassen. Eine bessere Auflösung des Spektrums resultiert direkt aus einer höher geordneten Struktur.¹⁷⁴ Dies wäre, neben der geringen Löslichkeit sowie der Morphologie des Poly[9,9-di(2-ethylhexyl)-fluorenyl-2,7-vinylens] **60**, ein weiterer Hinweis auf die Bildung von Aggregaten der Verbindung. In diese Richtung interpretiert auch Nomura das Vorhandensein zweier Banden.

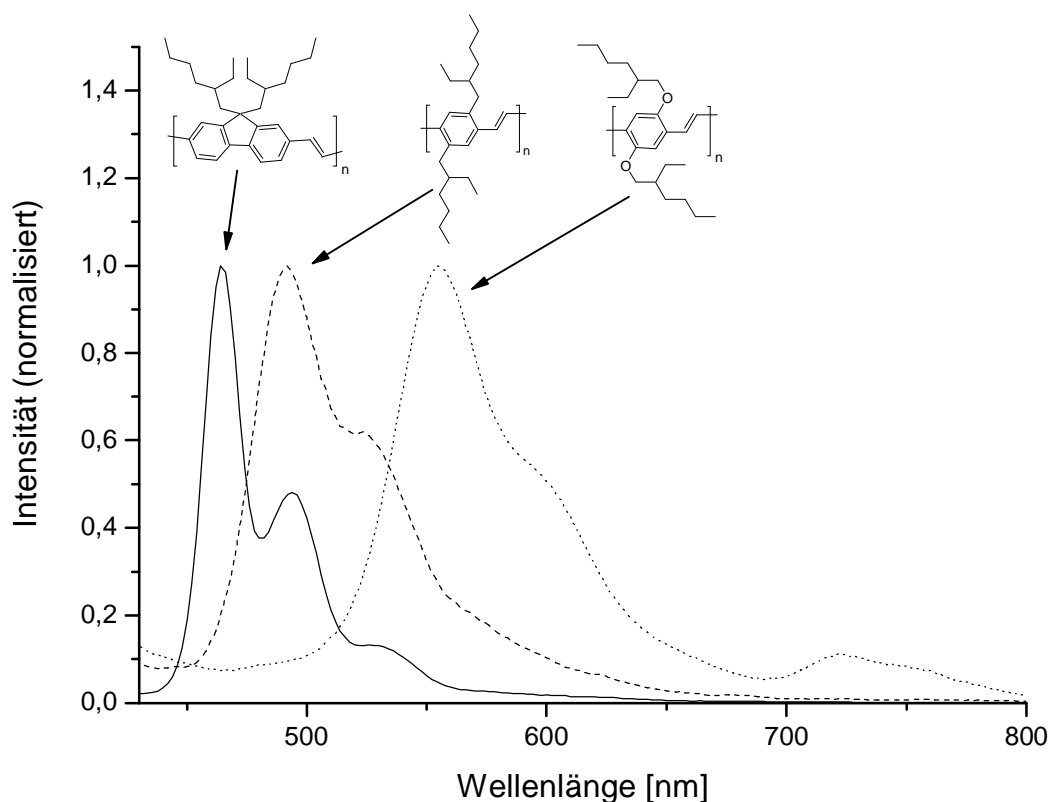


Abbildung 68: Vergleich der Emissionsspektren der Polymere **49**, **56** und **60**

(Anregungswellenlänge: 250 nm (**49**, **60**), 330 nm (**56**); 10^{-5} M, in THF).

Polymer	λ_{max} -Absorption [nm]	ϵ [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	λ_{max} -Emission [nm]
PPV 49	423	25300	492
OPPV 56	496	24500	554
PFluV 60	454	71600	464

Tabelle 8: Spektroskopische Daten der UV/Vis- und Fluoreszenzmessungen der Polymere **49**, **56** und **60**.

Das Emissionsmaximum des Poly[2,5-di(2-ethylhexyl)-*p*-phenylen-vinylens] **49** liegt bei 492 nm. Zusätzlich ist im Gegensatz zum Absorptionsspektrum eine Schulter zu erkennen. Diese liegt bei 524 nm. Die Tatsache, dass bei dem Emissionsspektrum eine Schulter zu erkennen ist und es sich nicht um das Spiegelbild des Absorptionsspektrums handelt, ergibt sich daraus, dass die Emission in einzelnen Segmenten des Polymers stattfindet.¹⁶⁸ Nach erfolgter Anregung wandern die gebildeten Excitonen nur über wenige Wiederholungseinheiten des Polymers, bevor diese relaxieren.

Vergleicht man das Emissionsmaximum ebenfalls mit dem des durch ADMET-Polymerisation dargestellten Poly[2,5-di(2-ethylhexyl)-*p*-phenylen-vinylens], so geht aus der Literatur hervor, dass dieses bei 494 nm (ebenfalls in THF gemessen) liegt.³⁵ Im Rahmen der Messgenauigkeit können die beiden Werte als identisch angesehen werden.

Das Emissionsspektrum des Poly[2,5-di(2-ethylhexyloxy)-*p*-phenylen-vinylens] **56** entspricht in seiner Form dem des Polymers **49**. Durch die auxochromen Alkoxy-Löslichkeitsgruppen ist das Emissionsmaximum jedoch stark bathochrom verschoben und liegt bei 554 nm. Die bei 596 nm vorhandene Schulter ist nur schwach ausgeprägt. Zusätzlich ist bei 722 nm noch eine schwache breite Bande zu erkennen. Vergleicht man das Spektrum mit dem des MEH-PPVs, so zeigt sich, dass dessen Maximum bei 582 nm liegt.¹⁷⁵ Die starke hypsochrome Verschiebung des Emissionsmaximums des durch ADMET-Polymerisation dargestellten Poly[2,5-di(2-ethylhexyloxy)-*p*-phenylen-vinylens] **56** ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die Konvergenzgrenze der effektiven Kettenlänge bei einem Polymerisationsgrad von $P_n = 11$ noch nicht erreicht ist.¹⁷⁶

Das Emissionsspektrum des Poly[9,9-di(2-ethylhexyl)-fluorenyl-2,7-vinylens] **60** ist von den drei gemessenen Emissionsspektren wieder das am besten aufgelöste. Es weist zwei

Emissionsbanden bei 464 nm und bei 494 nm auf. Zusätzlich ist bei 530 nm eine Schulter zu erkennen. Nomura gibt für das durch ADMET-Polymerisation dargestellte Poly[9,9-di(*n*-octyl)-fluorenyl-2,7-vinyl] ebenfalls zwei Emissionsbanden an. Diese liegen bei 465 nm und bei 497 nm.²¹⁷ Somit können die Spektren im Rahmen der Messgenauigkeit als identisch angesehen werden.

Vergleicht man das Emissionsspektrum mit dem des Poly[2,5-di(2-ethylhexyl)-*p*-phenylen-vinyl]s **49**, so ist zu erkennen, dass die Variation der Aryl-Einheit eine hypsochrome Verschiebung des Emissionsmaximums um 28 nm zur Folge hat. Auch sind die Emissionsbanden wesentlich schmaler. Im Poly[9,9-di(2-ethylhexyl)-fluorenyl-2,7-vinyl] **60** sind durch die beiden benachbarten aromatischen Phenylringe der Fluorenyl-Einheit die konjugierten π -Elektronen wesentlich lokalisierter als im Poly[2,5-di(2-ethylhexyl)-*p*-phenylen-vinyl] **49**. Dies führt einerseits zu einer Erhöhung des HOMO-LUMO-Abstandes, wodurch das Emissionsmaximum hypsochrom verschoben wird. Andererseits wird dadurch die Migration der Excitonen entlang der konjugierten Polymerkette erschwert. Daher erfolgt die Emission an relativ lokalisierten Segmenten, woraus eine Verschmälerung der Emissionsbanden resultiert.^{168,177}

3.3 Synthese und Charakterisierung eines Ferrocen-Fluorenylvinyl-Copolymers

Konjugierte Polymere sind organische Halbleiter. In den meisten Fällen ihrer Anwendungen (z.B. OLEDs) sind gute Emitter-Eigenschaften eine notwendige Voraussetzung für ihren Einsatz. Es gibt jedoch auch Anwendungen, bei denen deren Emission entweder überflüssig (antielektrostatische Überzüge) oder gar unerwünscht (Dünnschichttransistoren, organische Solarzellen) ist.^{1,2,3,4}

Aufgrund seiner besonderen elektrochemischen Eigenschaften ist Ferrocen^{120,121,122} **12** eines der am weitesten verbreiteten metallorganischen Bausteine. Es ist bekannt, dass Ferrocen **12** in polyaromatischen Fluoreszenzfarbstoffen als Elektronen-Donor wirken kann. Dabei findet ein Elektronentransfer von der Ferrocenyl-Einheit zu dem angeregten Zustand des Fluoreszenzfarbstoffes statt, der dabei als Elektronen-Akzeptor wirkt. Dieser Elektronentransfer führt zum Quenchen der ursprünglichen Fluoreszenz des Farbstoffes.^{178,179,180}

Durch die Redox-Eigenschaften des Ferrocens **12** eröffnet sich zusätzlich die Möglichkeit zur Modulation der Emissionseigenschaften des Fluorophors. Wird das Ferrocen **12** oxidiert, so ändern sich seine Donor-Eigenschaften drastisch. Es wurde in der Literatur gezeigt, dass es auf diese Art möglich ist, die Fluoreszenz molekularer Ferrocen-Fluoreszenzfarbstoffe zu „schalten“. ^{178,179} Diese Eigenschaft könnte zur Informationsspeicherung verwendet werden, da ein Redox-Vorgang der Information von einem Bit entspricht. Da das Auslesen dieser Information über die Fluoreszenzeigenschaften erfolgt, kann dies leicht mit hoher Empfindlichkeit durchgeführt werden. Ferner könnten diese Materialien auch als Sensoren auf Redox-aktive Substanzen verwendet werden.

Das Dotieren von anorganischen Halbleitern zur Veränderung der elektronischen Eigenschaften ist ein weitverbreitetes Verfahren. Bei organischen polymeren Halbleitern dagegen spielt die kovalente Dotierung der Materialien bislang noch eine untergeordnete Rolle. Es konnte in der Literatur jedoch gezeigt werden, dass sich die Eigenschaften organischer Halbleiter durch kovalentes Einbringen metallorganischer Verbindungen in weiten Bereichen modifizieren lassen und dabei neuartige Materialeigenschaften erhalten werden.^{118,119,181}

Nachdem es zuvor gelungen war, hochmolekulare konjugierte Polymere durch ADMET-Polymerisation darzustellen, sollte versucht werden, durch diese Methode ein mit Fluoreszenz quenchemdem Ferrocen **12** dotiertes konjugiertes Polymer zu synthetisieren. Anschließend sollte untersucht werden, ob es durch das Ferrocen **12** zu einem Quenchen der Fluoreszenz des Polymers kommt und inwieweit sich die Emission durch die Oxidation des Ferrocens modulieren lässt. Ein möglicher polymerer Fluoreszenzschalter bietet gegenüber einem molekularen Fluoreszenzschalter den Vorteil, dass sich polymere Werkstoffe wesentlich leichter verarbeiten lassen. So können komplexe elektronische Schaltungen einfach durch Inkjet-printing des entsprechenden polymeren organischen Halbleiters aufgebaut werden. Ferner besitzen Polymere eine hohe mechanische Stabilität, welche für die Langlebigkeit elektronischer Bauteile von entscheidender Bedeutung ist.

Damit es zu einem effektiven Quenchen der Fluoreszenz durch RET (Resonance Energy Transfer; Förster-Mechanismus) kommt, müssen sich das Emissionsintegral des Fluorophors und das Absorptionsintegral des Quenchers möglichst stark überlappen. Ferrocene weisen um 440 nm eine charakteristische Bande auf, die auf d→d-Übergänge zurückzuführen ist.^{182,183} Aus diesem Grund soll als konjugiertes Polymer - trotz seiner schlechten Lösungseigenschaften - das Poly[9,9-di(2-ethylhexyl)-fluorenyl-2,7-vinyl] **60** verwendet werden. Sein Emissionsmaximum liegt bei 464 nm und kommt somit von allen in dieser Arbeit untersuchten Polymeren der Absorption des Ferrocens bei 440 nm am nächsten. Ferner besitzt Poly[9,9-di(2-ethylhexyl)-fluorenyl-2,7-vinyl] **60** den größten HOMO-LUMO-Abstand der untersuchten Polymere, weshalb sein angeregter Zustand die besten Akzeptor-Eigenschaften besitzt. Gute Akzeptor-Eigenschaften sind, neben der Überlappung der Orbitale von Donor und Akzeptor, eine notwendige Voraussetzung, damit es zu einem Elektronentransfer von dem Donor Ferrocen **12** zu dem angeregten Zustand des Polymers und somit zum Quenchen der Fluoreszenz kommen kann (Dexter-Mechanismus).

3.3.1 Allgemeine Vorüberlegungen zur Synthese eines geeigneten Ferrocen-Comonomers

Zur Synthese eines Ferrocen-Fluorenylvinyl-Copolymers durch ADMET-Polymerisation musste zunächst ein geeignetes Ferrocen-Comonomer aufgebaut werden.

Im Jahr 1993 berichtete Boncella von der Synthese eines Copolymers aus 1,1'-Divinylferrocen und 1,9-Decadien durch ADMET-Polymerisation.¹³⁸ Werden in der Regel bei der

Homopolymerisation von 1,9-Decadien unter den verwendeten Reaktionsbedingungen hohe Polymerisationsgrade erzielt, so erhielt Boncella bei der Copolymerisation im besten Fall Oligomere. Die Homopolymerisation von 1,1'-Divinylferrocen lieferte ebenfalls lediglich Oligomere mit maximal vier Wiederholungseinheiten. Das 1,1'-Divinylferrocen scheint somit wesentlich langsamer als das 1,9-Decadien zu reagieren.

Auf Grund dieser Ergebnisse sollte das zu synthetisierende Ferrocen-Comonomer über einen Phenyl-Spacer zwischen dem Ferrocen und der Vineinheit verfügen. Diese Phenylvinyl-Einheit würde somit das Ferrocen dem Comonomer 9,9-Di(2-ethylhexyl)-2,7-divinylfluoren **21** sterisch und elektronisch ähnlicher machen. Es wurde somit erwartet, dass dadurch Ferrocen-Fluorenylvinylen-Copolymere mit hohem Polymerisationsgrad durch ADMET-Polymerisation zugänglich sein würden.

Zur Synthese 1,1'-funktionalisierter Ferrocene gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten: zum einen die 1,1'-Lithiierung von Ferrocen mit *n*-Buli/TMEDA mit anschließender Derivatisierung,¹⁸⁴ zum anderen die Darstellung eines funktionalisierten Cyclopentadiens mit anschließender Umsetzung zu dem entsprechenden Ferrocen.¹⁸⁵ Dementsprechend kann die Synthese des gewünschten Ferrocen-Comonomers auf zwei verschiedene Arten durchgeführt werden: Einerseits kann das 1,1'-Di-(X-phenyl)-ferrocen durch eine Suzuki-Kupplung von Ferrocen-1,1'-diboronsäure **61** erhalten werden (**A**) und andererseits durch einen Ferrocenaufbau mit einem geeigneten Phenylcyclopentadien (**B**).

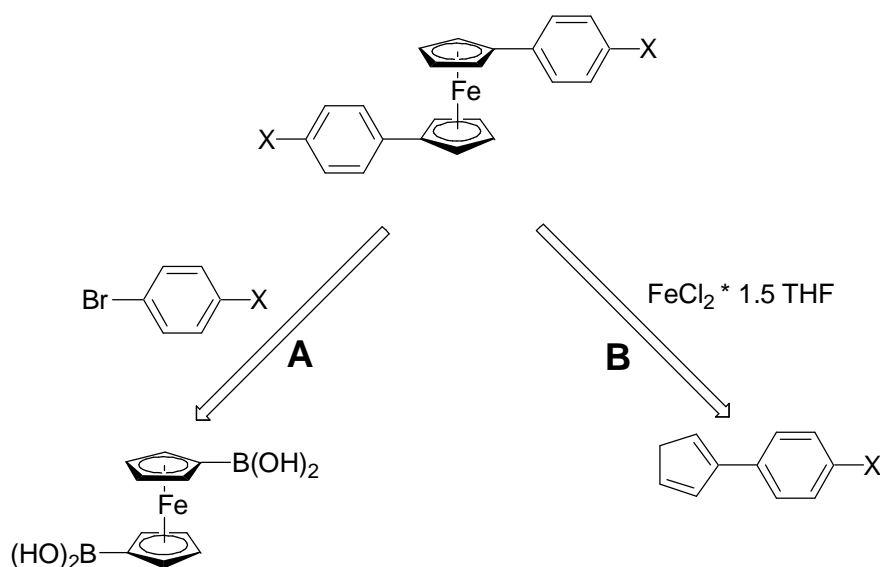


Abbildung 69: Retrosynthetische Vorüberlegungen zur Ferrocen-Comonomer Synthese.

Route (A) erschien zunächst als die präparativ einfachere Variante, weshalb diese als erste angewandt wurde.

3.3.1.1 Synthese des Comonomers 1,1'-Di(4-vinylphenyl)-ferrocen **63**

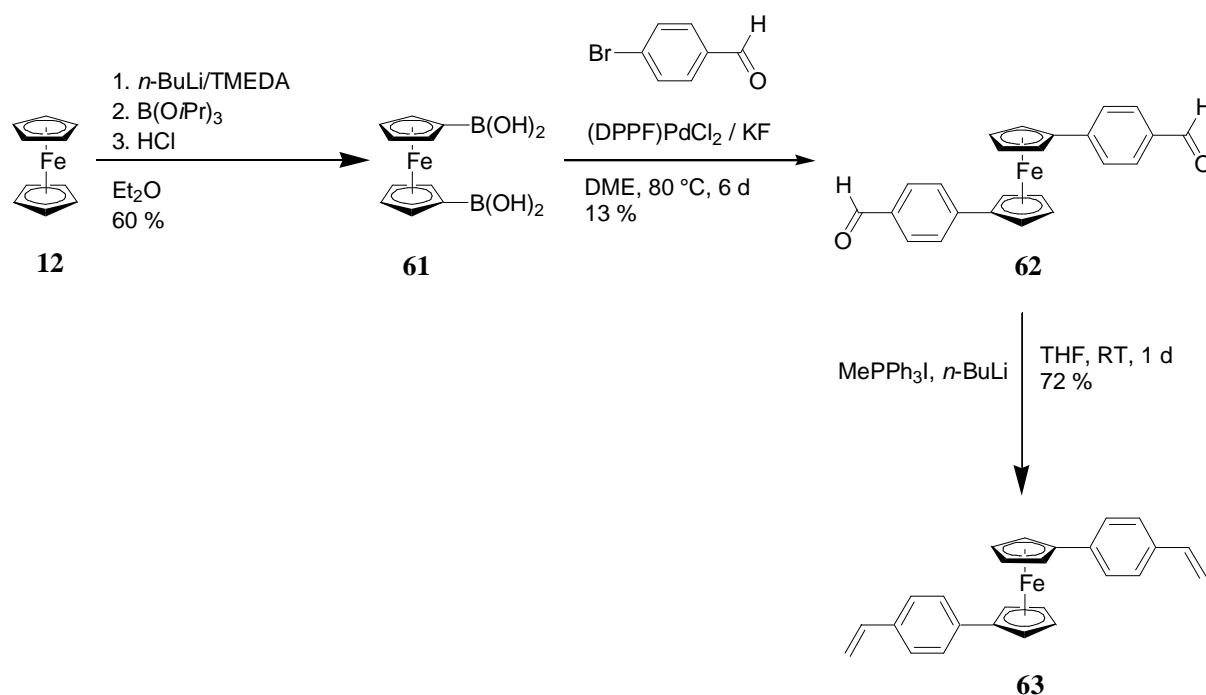


Abbildung 70: Syntheseroute zur Darstellung des Comonomers 1,1'-Di(4-vinylphenyl)-ferrocen **63**.

Zur Synthese von 1,1'-Di(4-vinylphenyl)-ferrocen **63** gemäß der Route (A) erfolgte zunächst - ausgehend von Ferrocen **12** - in der ersten Stufe die Darstellung von Ferrocen-1,1'-diboronsäure **61**.¹⁸⁴

Dazu wurde Ferrocen **12** in Diethylether gelöst und bei Raumtemperatur mit *n*-BuLi und TMEDA versetzt. Die Lösung wurde über Nacht gerührt, wobei ein dicker orangefarbiger Niederschlag ausfiel. Diese Suspension wurde auf -78 °C gekühlt und zu einer ebenfalls -78 °C kalten Lösung von Triisopropylborat getropft. Nachdem der Ansatz langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt worden war, erfolgte die Hydrolyse mit wässriger KOH-Lösung. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige Phase mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei das Produkt **61** ausfiel und abfiltriert werden konnte. Dabei erhielt man die Ferrocen-1,1'-diboronsäure **61** in einer befriedigenden Ausbeute von 60 %.

In der nächsten Stufe erfolgte die Synthese von 1,1'-Di(4-formylphenyl)-ferrocen **62** durch eine Suzuki-Kupplung. Die Suzuki-Kupplung ist eine leistungsfähige Methode zur C-C-Bindungsknüpfung der modernen organischen Chemie. Jedoch sind Ferrocen-Derivate bei dieser Reaktion nur sehr schwer umzusetzen. Rehahn beschäftigte sich ausführlich mit der Synthese von Ferrocen-PPP-Copolymeren durch Suzuki-Kupplung.^{136,184} In diesem Zusammenhang optimierte er das Reaktionsprotokoll am Beispiel der Synthese von 1,1'-Diphenylferrocen und gelangte dabei zu akzeptablen Produktausbeuten. Die Darstellung des 1,1'-Di(4-formylphenyl)-ferrocens **62** erfolgte daher in Anlehnung an diese Reaktionsführung.

Zur Synthese wurden Ferrocen-1,1'-diboronsäure **61** und 4-Brombenzaldehyd in DME gelöst und nacheinander (DPPF)PdCl₂ und KF hinzugegeben. Nachdem der Ansatz für 6 d bei 80 °C gerührt worden war, wurde dieser auf Raumtemperatur abgekühlt, Wasser zugegeben und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden eingeeengt. Bei einer DC-Kontrolle waren zwei Substanzflecken zu erkennen, die aber genügend weit voneinander entfernt waren, um getrennt werden zu können. Die chromatographische Aufreinigung erfolgte an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester (2:1). Dazu wurde das Rohprodukt erneut in Dichlormethan gelöst, wenig Kieselgel hinzugegeben und unter Rühren das Lösungsmittel wieder abdestilliert. Das so mit Rohprodukt geträgerte Kieselgel wurde auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule aufgegeben und anschließend mit Laufmittel eluiert. Dabei ergaben sich aber massive Probleme: Das Produkt kristallisierte am Säulenende aus und verstopfte diese. Die Kristalle konnten aus dem Säulenende nur durch Schmelzen mit einem Heißluftfön entfernt werden. Da es immer wieder zum Verstopfen durch die Kristalle kam, mussten diese während der gesamten Dauer der Chromatographie periodisch immer wieder abgeschmolzen werden. Schließlich erhielt man das saubere Produkt **62** in einer sehr niedrigen Ausbeute von 13 %. Da sich im Laufe der Chromatographie gezeigt hatte, dass 1,1'-Di(4-formylphenyl)-ferrocen **62** sehr schlecht löslich ist, liegt die Vermutung nahe, dass sich die geringe Ausbeute nicht durch einen niedrigen Umsatz bei der Suzuki-Kupplung ergab, sondern durch Verluste bei der Extraktion sowie bei der Chromatographie zu erklären ist.

Im dritten und letzten Schritt der Route (A) erfolgte in einer Wittig-Reaktion die Umsetzung des 1,1'-Di(4-formylphenyl)-ferrocens **62** zu dem Comonomer 1,1'-Di(4-vinylphenyl)-ferrocen **63**. Die Synthese gelang unter Standardbedingungen durch Reaktion mit Methylidientriphenylphosphoran in THF als Lösungsmittel.⁶⁸ Nachdem der Ansatz für 1 d bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde dieser aufgearbeitet. Bei einer DC-Kontrolle war

nur ein Substanzfleck zu erkennen, der darauf hindeutete, dass das Edukt vollständig zum Produkt umgesetzt worden war. Zur Aufreinigung wurde zunächst wieder das Rohprodukt auf wenig Kieselgel geträgert und anschließend der Chromatographie zugeführt. Diese erfolgte an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester (10:1) als Laufmittel. Auch hier ergaben sich dieselben Probleme wie bei der Chromatographie von 1,1'-Di(4-formylphenyl)-ferrocen **62**: Das ausfallende Produkt verstopfte das Säulenende. Es musste ebenfalls im Verlauf der gesamten Chromatographie von Zeit zu Zeit mit einem Heißluftfön entfernt werden. Schließlich erhielt man das Produkt **63** in einer guten Ausbeute von 72 %. Der Umstand, dass die DC-Kontrolle einen quantitativen Umsatz angezeigt hatte, aber das Produkt **63** lediglich in 72 %iger Ausbeute erhalten werden konnte, ist wiederum durch die schlechte Löslichkeit des 1,1'-Di(4-vinylphenyl)-ferrocens **63** zu erklären.

Zusammenfassend lässt sich über die Route (**A**) sagen, dass sie zwar einerseits durch die Kürze und den damit verbundenen vermeintlich geringen Synthesaufwand besticht, aber andererseits die 1,1'-Diphenylferrocen-Derivate über eine äußerst geringe Löslichkeit verfügen. Diese niedrige Löslichkeit ist vermutlich der Hauptgrund, warum aus eingesetzten 1,100 g Ferrocen-1,1'-diboronsäure **61** lediglich 0,140 g 1,1'-Di(4-vinylphenyl)-ferrocen **63** erhalten werden konnten. Ferner war zu erwarten, dass sich die schlechten Löslichkeitseigenschaften des Ferrocen-Comonomers **63** negativ auf die Löslichkeit eines Ferrocen-Fluorenylvinylen-Copolymers auswirken könnten. Dies könnte zur Folge haben, dass bei der Polymerisation Oligomere ausfallen würden.

Aus diesem Grund wurde die Route (**B**) näher betrachtet, um so ein Ferrocen-Derivat - mit Methylgruppen an den Cyclopentadienyleinheiten zur besseren Löslichkeit - darstellen zu können.

3.3.1.2 Synthese des Comonomers 1,1',2,2'-Tetramethyl-4,4'-di(4-vinylphenyl)-ferrocen **69**

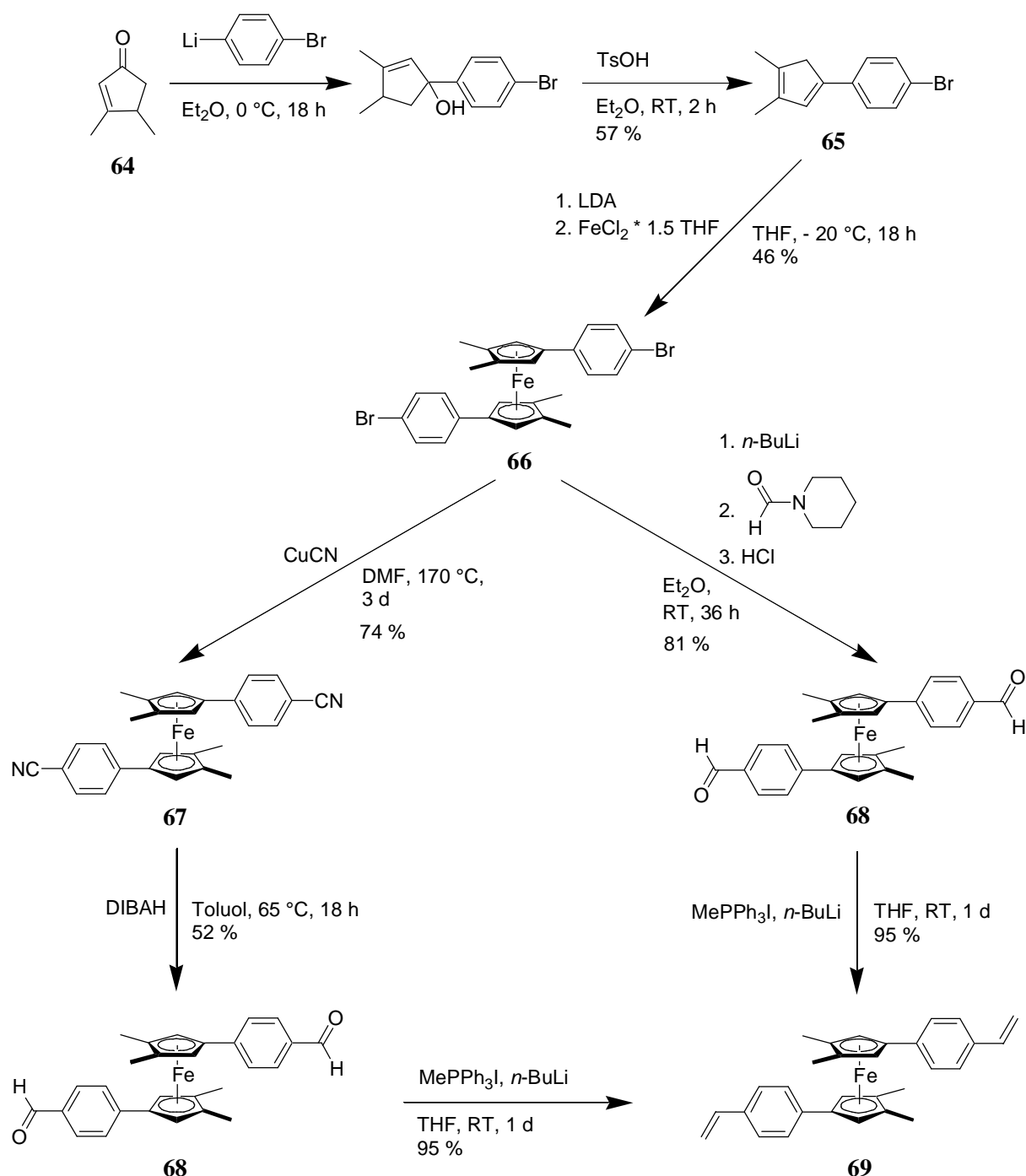


Abbildung 71: Syntheseroute zur Darstellung des Comonomers 1,1',2,2'-Tetramethyl-4,4'-di(4-vinylphenyl)-ferrocen **69**.

Die Synthese eines 1,1',2,2'-Tetramethyl-4,4'-di(phenyl)-ferrocen Derivates sollte - ausgehend von 3,4-Dimethyl-2-cyclopenten-1-on **64** - möglich sein.¹⁸⁵ Somit hätte man

bereits ab der ersten Stufe ein Molekül mit löslichkeitsvermittelnden Methylgruppen in der Hand, das möglicherweise bei der weiteren Funktionalisierung unproblematischer zu handhaben wäre als ein 1,1'-Diphenylferrocen Derivat. Die Einführung der Vinyl-Gruppen zur Darstellung des Comonomers **69** kann dabei, analog zur Synthese von 1,4-Di(2-ethylhexyl)-2,5-divinylbenzol **19**, sowohl durch die „Dinitril-Route“ als auch durch die „Lithiierungs-Route“ erfolgen. In der vorliegenden Arbeit wurden beide Routen untersucht.

Die Synthese von 3,4-Dimethyl-1-(4-bromphenyl)-1,3-cyclopentadien **65** erfolgte in Anlehnung an eine Literaturvorschrift.¹⁸⁶

1,4-Dibrombenzol wurde in Diethylether gelöst und bei 0 °C mit *n*-BuLi versetzt. Nachdem die Lösung für 2 h bei dieser Temperatur gerührt worden war, wurde diese langsam zu einer ebenfalls 0 °C kalten Lösung von 3,4-Dimethyl-2-cyclopenten-1-on **64** in Diethylether getropft. Der Ansatz wurde über Nacht weiter gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Quenchen der Reaktion durch Zugabe von Wasser wurden die Phasen getrennt. Zu der mit MgSO₄ getrockneten organischen Phase wurden katalytische Mengen an *p*-Toluolsulfonsäure gegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Eine DC-Reaktionskontrolle zeigte, dass die Eliminierung bereits nach 30 min. abgeschlossen war. Zur Aufarbeitung wurde die Lösung mehrfach mit Wasser extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und bei 0 °C eingengt. Dabei fiel das Produkt **65** als Feststoff aus, der abfiltriert und mit wenig kaltem Diethylether nachgewaschen wurde. Das Produkt **65** wurde dabei in einer Ausbeute von 57 % erhalten.

1,1',2,2'-Tetramethyl-4,4'-di(4-bromphenyl)-ferrocen **66** wurde - ausgehend von 3,4-Dimethyl-1-(4-bromphenyl)-1,3-cyclopentadien **65** - nach einer abgewandelten Literaturvorschrift dargestellt.¹⁸⁵

Zunächst wurde **65** in THF gelöst und bei -20 °C durch Zugabe von LDA deprotoniert. Nachdem die Lösung für 1 h bei dieser Temperatur gerührt worden war, wurde sie langsam zu einer Suspension von FeCl₂·(THF)_{1.5} in THF getropft. Die Suspension wurde weitergerührt und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Nachdem sämtliche flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt worden waren, wurde der Rückstand mit Toluol extrahiert. Dabei zeigte sich jedoch, dass auch das 1,1',2,2'-Tetramethyl-4,4'-di(4-bromphenyl)-ferrocen **66** – trotz seiner vier zusätzlichen Methylgruppen im Vergleich zu den 1,1'-Diphenylferrocen Derivaten **62** und **63** – sehr schlecht löslich war. So waren zur Extraktion von 5,5 g Rohprodukt insgesamt 1 L Toluol nötig. Das Rohprodukt wurde durch Sublimation im Hochvakuum bei 190 °C

aufgereinigt, wodurch man das 1,1',2,2'-Tetramethyl-4,4'-di(4-bromphenyl)-ferrocen **66** in einer befriedigenden Ausbeute von 46 % erhielt.

Die Hoffnung auf eine bessere Löslichkeit durch das Einführen von Methylgruppen an den Cyclopentadienyleinheiten hatte sich somit nicht erfüllt. Da aber mit der 1,1',2,2'-Tetramethyl-4,4'-di(4-bromphenyl)-ferrocen **66** Synthese alles in allem große Produktmengen zugänglich waren und diese leicht durch Sublimation gereinigt werden konnten, wurde die Route (**B**) weiterverfolgt.

Zur Darstellung des 1,1',2,2'-Tetramethyl-4,4'-di(4-vinylphenyl)-ferrocens **69** - ausgehend von 1,1',2,2'-Tetramethyl-4,4'-di(4-bromphenyl)-ferrocen **66** - wurde zunächst die „Dinitril-Route“ angewendet.

Die „Dinitril-Route“:

Die Darstellung des Dinitrils **67** - ausgehend vom Dibromid **66** - erfolgte unter Standardbedingungen.¹⁵⁷

Das Dibromid **66** wurde in DMF suspendiert und mit CuCN versetzt. Auch hier zeigte sich wieder die extrem schlechte Löslichkeit, da bei einem Ansatz von lediglich 0.78 g Edukt dieses nicht vollständig in 30 mL DMF löslich war. Es wurde aber davon ausgegangen, dass die Löslichkeit bei einer Reaktionstemperatur von 170 °C und einer Reaktionszeit von 3 d für eine Umsetzung ausreichend sein würde. Eine DC-Reaktionskontrolle zeigte, dass nach dieser Zeit das Edukt komplett umgesetzt worden und ein neuer Substanzfleck entstanden war. Nach Aufarbeiten der Reaktion wurde das Rohprodukt auf wenig Kieselgel geträgert und chromatographisch mit Cyclohexan/Essigester (2:1) als Laufmittel gereinigt. Dabei ergaben sich dieselben Probleme wie bei der Chromatographie der 1,1'-Diphenylferrocen Derivate **62** und **63**. Aufgrund der geringen Löslichkeit fiel das Produkt am Säulenende aus und musste immer wieder entfernt werden, um ein Verstopfen der Säule zu verhindern.

Die Reduktion des Dinitrils **67** mit DIBAH zum Dialdehyd **68** wurde nach einer abgewandelten Literaturvorschrift durchgeführt.²⁹

Für die Reaktion wurde das Dinitril **67** in Toluol gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dabei fiel ein Teil des Eduktes aus der Lösung aus. Nachdem zu dieser Suspension langsam DIBAH getropft worden war, wurde diese innerhalb von 1.5 h auf Raumtemperatur erwärmt. Die nun klare Lösung wurde anschließend auf 65 °C erwärmt und für 18 h bei dieser Temperatur

gerührt. Nachdem der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt worden war, wurde dieser durch Zugabe von Methanol hydrolysiert. Bei einer DC-Kontrolle war zu erkennen, dass das Edukt komplett umgesetzt worden war und sich quantitativ ein neuer Substanzfleck gebildet hatte. Da bei der DC-Kontrolle lediglich ein Substanzfleck zu erkennen war und aufgrund der schlechten Löslichkeit mit Problemen bei der Chromatographie zu rechnen war, erfolgte die Aufreinigung des Produktes **68** in diesem Fall durch Filtration über Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester (2:1) als Laufmittel. Dabei wurde das saubere Dialdehyd **68** in einer befriedigenden Ausbeute von 52 % erhalten.

Nachdem das saubere 1,1',2,2'-Tetramethyl-4,4'-di(4-formylphenyl)-ferrocen **68** vorlag, wurde dieses analog zur Synthese von 1,1'-Di(4-vinylphenyl)-ferrocen **63** zum Comonomer 1,1',2,2'-Tetramethyl-4,4'-di(4-vinylphenyl)-ferrocen **69** umgesetzt.

Dies gelang unter Standardbedingungen durch Reaktion mit Methylidentriphenylphosphoran in THF als Lösungsmittel.⁶⁸ Die Lösung wurde für 1 d bei Raumtemperatur gerührt und anschließend aufgearbeitet. Das so erhaltene Rohprodukt wurde auf wenig Kieselgel geträgert und anschließend chromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan/THF (10:1) als Laufmittel getrennt. Dabei ließ sich das Produkt problemlos in einer sehr guten Ausbeute von 95 % isolieren.

Im Gegensatz zur Chromatographie des 1,1'-Di(4-vinylphenyl)-ferrocens **63** verstopfte diesmal kein ausfallendes Produkt das Säulenende. Die Löslichkeit des 1,1',2,2'-Tetramethyl-4,4'-di(4-vinylphenyl)-ferrocens **69** ist zwar auch nur mäßig, aber anscheinend durch die vier zusätzlichen Methylgruppen im Vergleich zu **63** doch merklich größer.

In Analogie zur Synthese des 1,4-Di(2-ethylhexyl)-2,5-divinylbenzols **19** wurde zur Darstellung von 1,1',2,2'-Tetramethyl-4,4'-di(4-vinylphenyl)-ferrocen **69** als nächste die „Lithiierungs-Route“ untersucht.

Die „Lithiierungs-Route“:

Die „Lithiierungs-Route“ besteht im Gegensatz zur „Dinitril-Route“ aufgrund des geringen synthetischen Aufwandes. Allerdings lagen die Ausbeuten bei den Synthesen von 2,5-Di(2-ethylhexyl)-terephthaldialdehyd **47** und 9,9-Di(2-ethylhexyl)-fluoren-2,7-dicarbaldehyd **59** im besten Fall bei 55 %. Die Ursache für diese niedrige Ausbeute liegt darin, dass nach der ersten Lithiierung eine erhöhte negative Ladung im aromatischen System vorhanden ist, die eine zweite Lithiierung erschwert. Aus diesem Grund musste bei der Synthese des 2,5-Di(2-

ethylhexyl)-terephthaldialdehyds **47** eine sequenzielle Reaktionsführung angewandt werden. Es bestand jedoch die Hoffnung, dass die beiden Bromfunktionalitäten im 1,1',2,2'-Tetramethyl-4,4'-di(4-bromphenyl)-ferrocen **66** durch das Eisenzentrum elektronisch ausreichend voneinander getrennt sind, um eine doppelte Lithiierung zu ermöglichen.

In einem ersten Versuch wurde dazu das 1,1',2,2'-Tetramethyl-4,4'-di(4-bromphenyl)-ferrocen **66** in THF gelöst und auf -78 °C gekühlt, wobei das Edukt teilweise ausfiel. Nach Zugabe von *n*-BuLi wurde die Suspension auf -20 °C erwärmt und für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Danach wurde der Ansatz erneut auf -78 °C gekühlt und DMF hinzugegeben. Im Anschluss daran wurde der Ansatz langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Hydrolyse mit 2 N HCl wurde eine DC-Kontrolle durchgeführt. Dabei waren zahlreiche verschiedene Substanzflecken zu erkennen, die keine Hoffnung auf Isolierung des gewünschten Produktes **68** erkennen ließen. Aus diesem Grund wurde dieser Ansatz verworfen.

Die Überlegung, warum sich dermaßen viele Produkte gebildet hatten, bestand darin, dass durch die inhomogenen Reaktionsbedingungen und die kurze Reaktionszeit von nur 1 h zur Lithiierung sich die doppelt lithiierte Spezies nicht in ausreichendem Maße hatte bilden können. Aus diesem Grund wurde ein zweiter Ansatz mit einer deutlich längeren Reaktionszeit durchgeführt. Ferner wurde diesmal zur Lithiierung ein *n*-BuLi/TMEDA Gemisch verwendet.

Im zweiten Versuch wurde das 1,1',2,2'-Tetramethyl-4,4'-di(4-bromphenyl)-ferrocen **66** in Diethylether gelöst und auf 0 °C gekühlt, wobei auch diesmal das Edukt wieder ausfiel. Danach wurden nacheinander TMEDA und *n*-BuLi zugetropft, der Ansatz langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 1 d nachgerührt. In dieser Zeit war zu beobachten, wie ein voluminöser orangefarbiger Niederschlag ausfiel. Nach dieser Zeit erfolgte bei Raumtemperatur die Zugabe von *N*-Formylpiperidin und der Ansatz wurde für weitere 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde der Ansatz mit 2 N HCl hydrolysiert und anschließend mit Dichlormethan extrahiert. Eine DC-Kontrolle wies auch diesmal mehrere Substanzflecken auf, die aber ausreichend voneinander separiert waren, um das Rohprodukt chromatographieren zu können. Dazu wurde das Rohprodukt auf wenig Kieselgel geträgert, auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben und mit Cyclohexan/Essigester (2:1) als Laufmittel eluiert. Auch hier ergaben sich wieder die Probleme mit dem Verstopfen der

Säule durch ausfallendes Produkt. Aber das Produkt **68** konnte dennoch in einer guten Ausbeute von 76 % isoliert werden.

Nachdem die richtigen Reaktionsbedingungen für die „Lithiierungs-Route“ gefunden waren, zeigte sich auch diesmal einmal mehr die deutliche Überlegenheit dieser Methode gegenüber der „Dinitril-Route“.

Die weitere Umsetzung des Dialdehyds **68** zum Zielmolekül 1,1',2,2'-Tetramethyl-4,4'-di(4-vinylphenyl)-ferrocen **69** ist mit der „Dinitril-Route“ identisch. Diese wurde bereits eingehend beschrieben und wird daher an dieser Stelle nicht mehr besprochen.

3.3.2 Synthese des Ferrocen-Fluorenylvinylen-Copolymers **70** durch ADMET-Polymerisation

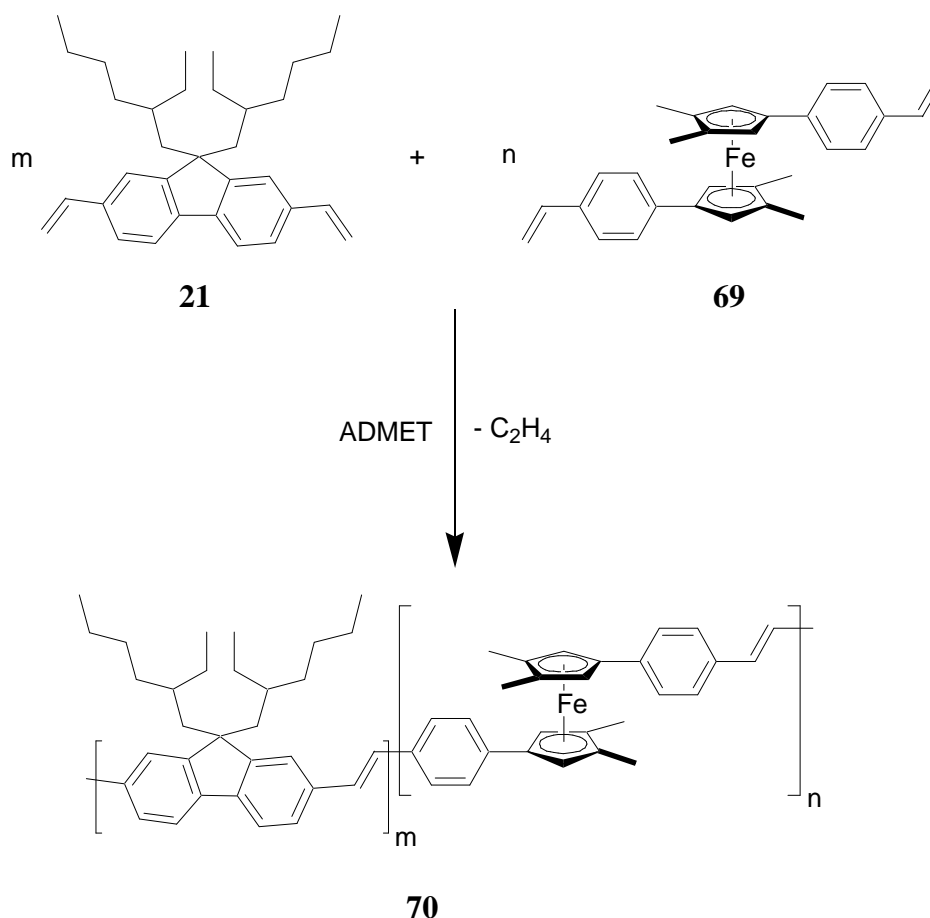


Abbildung 72: Synthese des Ferrocen-Fluorenylvinylen-Copolymers **70** durch ADMET-Polymerisation.

Nachdem mit 1,1',2,2'-Tetramethyl-4,4'-di(4-vinylphenyl)-ferrocen **69** ein geeignetes Comonomer zur Verfügung stand, konnte die Synthese des Ferrocen-Fluorenylvinylen-Copolymers **70** durch ADMET-Polymerisation durchgeführt werden. Die Wahl der verwendeten Reaktionsbedingungen erfolgte dabei in Anlehnung an die Synthese des Poly[9,9-di(2-ethylhexyl)-fluorenyl-2,7-vinyl]s **60**.

Dazu wurden zunächst die beiden Monomere 9,9-Di(2-ethylhexyl)-2,7-divinylfluoren **21** und 1,1',2,2'-Tetramethyl-4,4'-di(4-vinylphenyl)-ferrocen **69** im Verhältnis 4:1 in ein Schlenkrohr eingewogen und mehrfach entgast. Nach Zugabe der 1,2,4-Trichlorbenzol-Katalysatorstammlösung (Grela) wurde der Magnetrührer eingeschaltet und ein Unterdruck

(20 mbar) angelegt. Dabei erfolgte sofort eine Gasentwicklung. Schließlich wurde der Ansatz auf 55 °C erwärmt. Im Verlauf der Reaktionszeit von 3 d konnte - im Gegensatz zur Synthese von Poly[9,9-di(2-ethylhexyl)-fluorenyl-2,7-vinyl] **60** - beim Anhalten einer UV-Lampe keine Fluoreszenz beobachtet werden. Ein anderer bemerkenswerter Unterschied war, dass bis zum Ende der Reaktion kein Polymer ausfiel! Auch konnte kein merklicher Anstieg der Viskosität beobachtet werden. Diese Beobachtungen konnten zwei mögliche Ursachen haben. Zum einen könnte die Polymerisation durch die Gegenwart des 1,1',2,2'-Tetramethyl-4,4'-di(4-vinylphenyl)-ferrocens **69** inhibiert worden sein. Zum anderen könnte es zur erhofften Copolymerisation gekommen sein, wobei das einpolymerisierte Ferrocen nicht nur die Fluoreszenz- sondern auch die Lösungseigenschaften des Poly[9,9-di(2-ethylhexyl)-fluorenyl-2,7-vinyl]s **60** stark verändert. Da es zu keinem Ausfallen des Polymers gekommen war und der Ansatz gut gerührt werden konnte, erfolgte direkt die Zugabe von Ethylvinylether zum Quenchen der Reaktion. Die tief dunkelrote Lösung wurde noch für 1 h nachgerührt, bevor sie über eine mit Kieselgel gefüllte Pasteurpipette in Aceton getropft wurde. Dabei fielen orangefarbige Flocken aus, die mit Aceton gewaschen und für 18 h durch eine Soxhlet-Extraktion mit Aceton weiter aufgereinigt wurden. Der Polymerisationsgrad wurde mittels GPC-Analyse auf $P_n = 60$ bestimmt. Die angewandten Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 9 wiedergegeben.

Katalysator	Katalysator-konzentration [mol%]	Lösungsmittel	Monomer-konzentration [M]	Temp. [°C]	Zeit [d]	M_n [10 ³]	M_w/M_n	P_n
Grela	1	1,2,4-Trichlorbenzol	0.5	55	3	25.1	1.6	60

Tabelle 9: Reaktionsbedingungen zur Synthese des Ferrocen-Fluorenylvinyl-Copolymers **70** durch ADMET-Polymerisation.

Eine anschließende NMR-spektroskopische Untersuchung des erhaltenen Polymers bestätigte, dass es sich hierbei um ein Ferrocen-Fluorenylvinyl-Copolymer handelte. Der Ferrocen-Gehalt des Copolymers wurde anhand der Integrationsverhältnisse auf 20 % bestimmt. Dies entspricht genau dem Verhältnis der beiden eingesetzten Comonomere.

Betrachtet man den Polymerisationsgrad von $P_n = 60$, so fällt auf, dass dieser bei ähnlichen Reaktionsbedingungen deutlich niedriger ist als der bei der Synthese des Poly[9,9-di(2-ethylhexyl)-fluorenyl-2,7-vinyl]s **60** erzielte Polymerisationsgrad. Möglicherweise wird die

Vinyl-Gruppe des Ferrocen-Comonomers **70** durch den positiven induktiven Effekt des Ferrocens dermaßen aktiviert, dass diese stärker an das Rutheniumzentrum des Katalysators als die des 9,9-Di(2-ethylhexyl)-2,7-divinylfluorens **21** gebunden ist, und somit die Katalysatoraktivität leicht reduziert wird.

Vergleicht man das Lösungsverhalten des Ferrocen-Fluorenylvinylen-Copolymers **70** mit dem des Poly[9,9-di(2-ethylhexyl)-fluorenyl-2,7-vinylen]s **60**, so ist dessen sehr gute Löslichkeit erstaunlich. Diese Tatsache ist umso bemerkenswerter, da das eingesetzte Comonomer 1,1',2,2'-Tetramethyl-4,4'-di(4-vinylphenyl)-ferrocen **69** ebenfalls extrem schlecht löslich ist. Anscheinend führt die geringe Rotationsbarriere der beiden Cp-Einheiten des Ferrocens im Ferrocen-Fluorenylvinylen-Copolymer **70** jedoch dazu, dass dieses im Vergleich zum Poly[9,9-di(2-ethylhexyl)-fluorenyl-2,7-vinylen] **60** mehr Freiheitsgrade annehmen kann.¹³⁶ Ferner behindert das Ferrocen durch seinen sterischen Anspruch eine mögliche Aggregation einzelner Polymerketten untereinander. Durch diese Zunahme der Entropie ließen sich somit die guten Lösungseigenschaften des Ferrocen-Fluorenylvinylen-Copolymers **70** erklären.

3.3.3 Untersuchungen zur Schaltbarkeit der Fluoreszenz des Ferrocen-Fluorenylvinylen-Copolymers **70**

Schon bei der Synthese des Ferrocen-Fluorenylvinylen-Copolymers **70** war bei der Betrachtung der Reaktionslösung mit bloßem Auge aufgefallen, dass diese im Gegensatz zu der des Poly[9,9-di(2-ethylhexyl)-fluorenyl-2,7-vinylens] **60** nicht fluoresziert. Zum quantitativen Vergleich wurden die Fluoreszenzspektren der beiden Polymere gemessen. Diese sind in Abbildung **73** dargestellt.

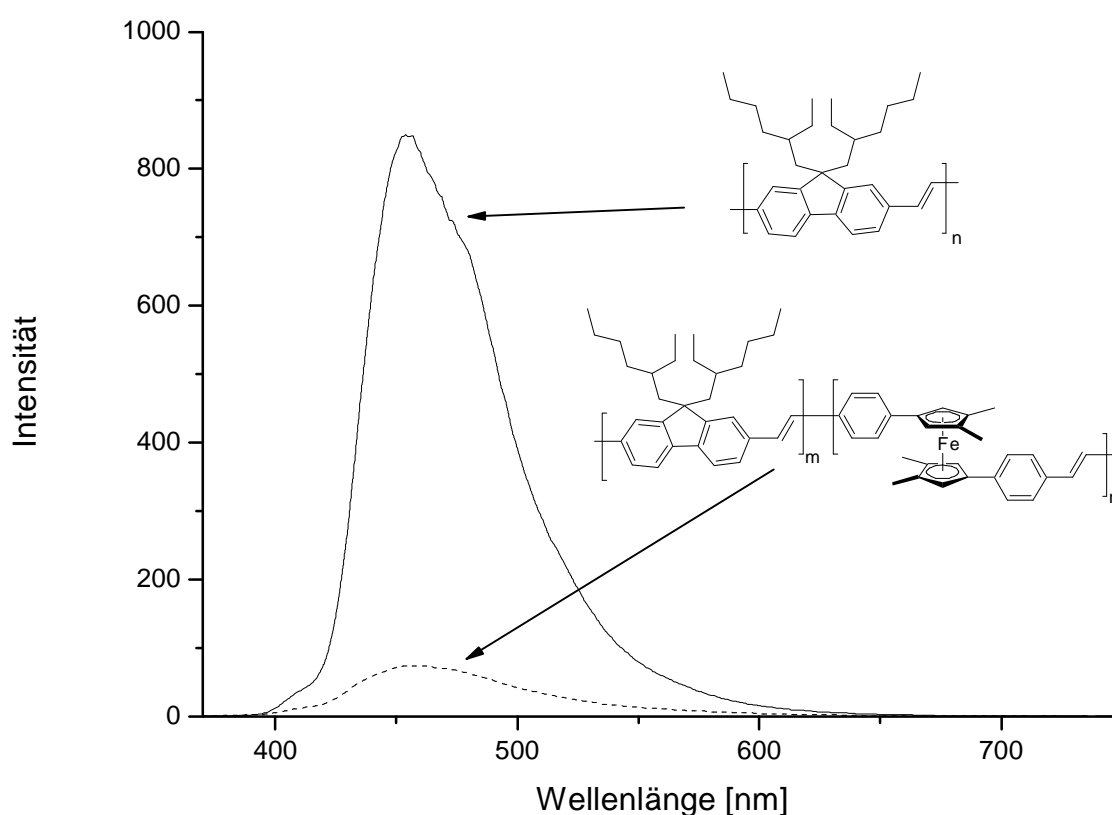


Abbildung 73: Vergleich der Emissionsspektren der Polymere **60** und **70**
(Anregungswellenlänge 350 nm; 10^{-5} M, in CH_2Cl_2).

Durch das einpolymerisierte Ferrocen wird die ursprünglich sehr starke Fluoreszenz des Poly[9,9-di(2-ethylhexyl)-fluorenyl-2,7-vinylens] **60** erheblich verringert. Die Fluoreszenzintensität des Ferrocen-Fluorenylvinylen-Copolymers **70** erreicht nur etwa 8 % der Fluoreszenzintensität des Homopolymers **60**.

Das Quenchen der Fluoreszenz kann bei dem vorliegenden System prinzipiell durch zwei unterschiedliche Mechanismen erfolgen. Zum einen durch den Förster-Mechanismus und zum anderen durch den Dexter-Mechanismus.

Der Förster-Mechanismus:

Eine Energieübertragung nach dem Förster-Mechanismus kann dann erfolgen, wenn sich das Emissionsintegral des Donors und das Absorptionsintegral des Akzeptors möglichst weitgehend überlappen. Die Energieübertragung erfolgt dabei strahlungslos. Es handelt sich also nicht um den trivialen Fall der Emission des Donormoleküls mit anschließender Absorption durch den Akzeptor. Es besteht vielmehr eine elektronische Kopplung von Donor und Akzeptor über Coulomb-Wechselwirkung. Anschaulich geschieht die Energieübertragung dadurch, dass der schwingende Dipol des Donors durch Resonanz den Dipol des Akzeptors zum Schwingen anregt, wobei der Donor seine Energie vollständig abgibt. Da es sich dabei um ein Resonanz-Phänomen handelt, wird auch häufig von *Resonance Energy Transfer* (RET) gesprochen.

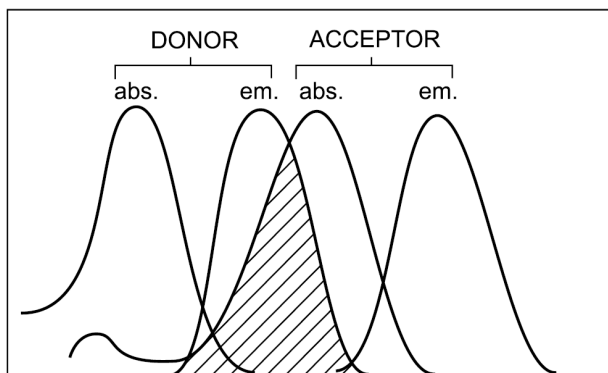


Abbildung 74: Notwendigkeit der spektralen Überlappung des Emissionsintegrals des Donors mit dem Absorptionsintegral des Akzeptors.¹⁸⁷

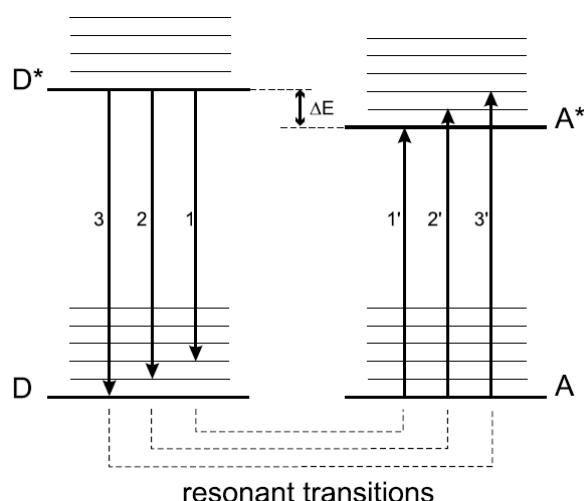


Abbildung 75: Resonanz einzelner Schwingungsübergänge des Donors mit korrespondierenden Übergängen des Akzeptors.¹⁸⁷

Der Dexter-Mechanismus:

Zur Elektronen-Übertragung nach dem Dexter-Mechanismus ist eine spektrale Überlappung der Emissions- und Absorptionsspektren nicht unbedingt notwendig. Vielmehr ist hier die räumliche Überlappung der Donor- und Akzeptor-Orbitale sowie die energetische Lage ihrer Grenzorbitale von entscheidender Bedeutung.

Ein Fluorophor kann durch Absorption eines Photons in einen angeregten Zustand übergehen. Überlappen sich nun die Orbitale des Fluorophors mit denen eines Donors, so kann es durch den Dexter-Mechanismus zu einem Elektronentransfer zwischen dem Donor und dem Fluorophor kommen. Dies führt zum Quenchen des angeregten Zustandes. Da dieser Elektronentransfer durch Absorption eines Photons induziert wird, spricht man auch von *Photoinduced Electron Transfer* (PET).

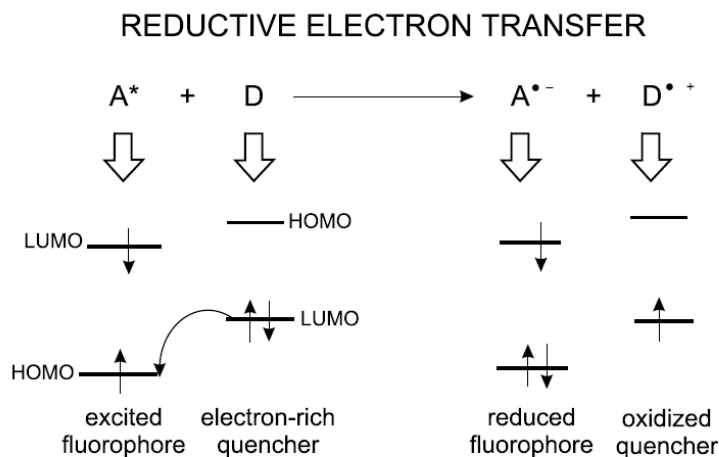


Abbildung 76: Quenchen der Fluoreszenz durch PET.¹⁸⁷

Bei näherer Betrachtung des vorliegenden Systems sprechen zahlreiche Argumente dafür, dass hier der Dexter-Mechanismus der entscheidende ist:

Dabei liegt das Emissionsmaximum des Poly[9,9-di(2-ethylhexyl)-fluorenyl-2,7-vinylens] **60** bei 464 nm, wohingegen das Absorptionsmaximum der Ferrocene, das auf d→d-Übergänge zurückzuführen ist, um 440 nm zu finden ist. Das bedeutet, dass das Absorptionsmaximum der Ferrocene energetisch höher liegt als das Emissionsmaximum des Polymers **60**. Eine effektive Energieübertragung ist jedoch nur von einem hohen Potential auf ein Niedrigeres zu erwarten. Dies spricht gegen einen effizienten Förster-Mechanismus.

Eine notwendige Voraussetzung für den Dexter-Mechanismus ist die räumliche Überlappung der Donor- und Akzeptor-Orbitale. Da das Ferrocen Bestandteil der Polymerkette ist, ist diese Voraussetzung gegeben. Auch wird durch das Ferrocen die Konjugation entlang der Kette gestört; es handelt sich dabei also um eine Defektstelle. Ein durch Absorption eines Photons gebildetes Exciton (oder Polaron) kann nun entlang der konjugierten Polymerkette wandern, bis dieses auf eine Defektstelle trifft. Da es sich hierbei jedoch um einen Donor handelt, kann es an dieser Stelle zu einem Elektronentransfer und somit zum Quenchen des Excitons kommen. Dies setzt natürlich voraus, dass die Diffusion entlang der Polymerkette schnell im Vergleich zur Lebensdauer des Excitons ist. Untersuchungen weisen jedoch darauf hin, dass ein Exciton, je nach Polymerkette, eine Strecke zwischen 10 und 30 Wiederholungseinheiten zurücklegen kann.¹⁸⁸ Bei einem Ferrocengehalt von 20 % im Ferrocen-Fluorenylvinylen-Copolymer **70** ist es somit durchaus möglich, dass die Excitonen effektiv durch die Ferrocen-Defektstelle gequencht werden können.

Da es durch den Elektronentransfer eines Donors zu einem Fluorophor zum Quenchen der Fluoreszenz kommen kann, sollte eine Oxidation des Donors dazu führen, dass die Fluoreszenz wieder „angeschaltet“ wird. Dies konnte P. Molina am Beispiel eines auf Ferrocen basierenden molekularen Fluoreszenzschalters demonstrieren. Durch Zugabe von Kupfer(II)triflat ließ sich die Ferrocen-Einheit oxidieren und so die Fluoreszenz des Fluorophors wieder „anschaleten“.¹⁷⁹ Dieses Experiment sollte auf das Ferrocen-Fluorenylvinylen-Copolymer **70** übertragen werden.

Dazu wurde das Polymer in Dichlormethan gelöst und anschließend Kupfer(II)triflat zu der Lösung gegeben. Dabei konnte mit bloßem Auge eine Farbänderung der Lösung von ursprünglich rot nach fast farblos beobachtet werden. Eine merkliche Zunahme der Fluoreszenz fand nicht statt. In einem weiteren Experiment erfolgte zur Oxidation des Ferrocens eine Zugabe von Silbertriflat zu der Lösung des Polymers. Aber auch hier konnte keine Zunahme der Fluoreszenz der Lösung beobachtet werden. Zur quantitativen Untersuchung wurden die Emissions- und Absorptionsspektren der beiden Lösungen gemessen und mit dem Spektrum des Ferrocen-Fluorenylvinylen-Copolymers **70** verglichen. Dies ist in Abbildung 77 und Abbildung 78 dargestellt.

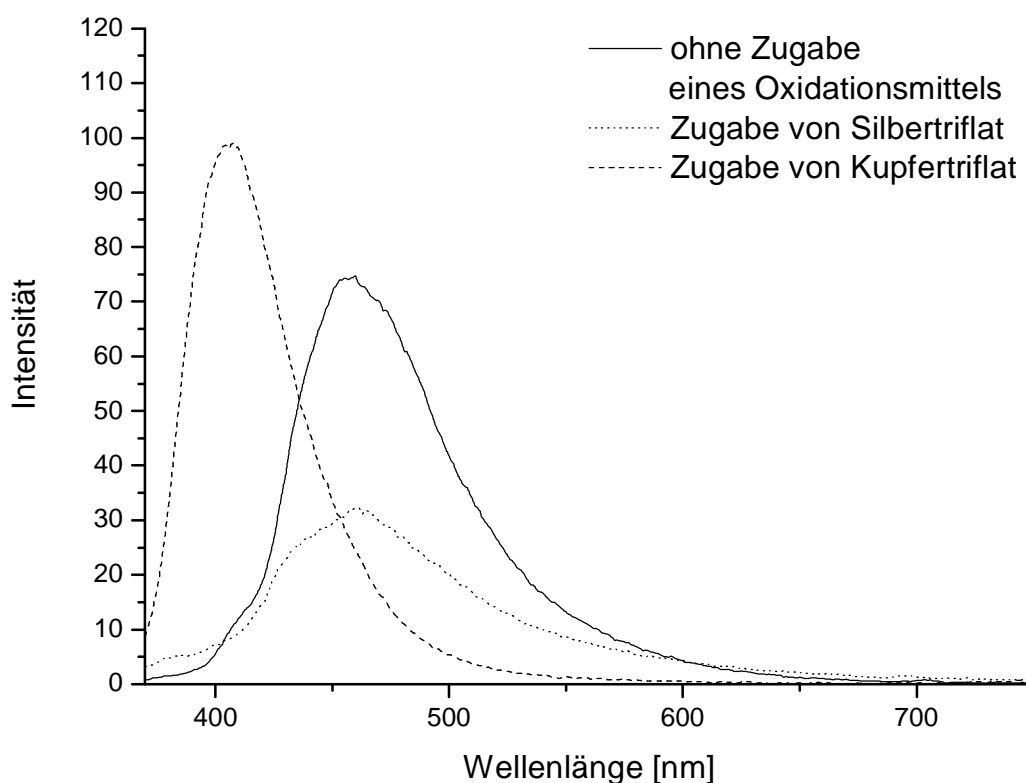


Abbildung 77: Emissionsspektrums des Polymers **70** in Abhängigkeit von der Zugabe eines Oxidationsmittels (Anregungswellenlänge 350 nm; 10^{-5} M, in CH_2Cl_2).

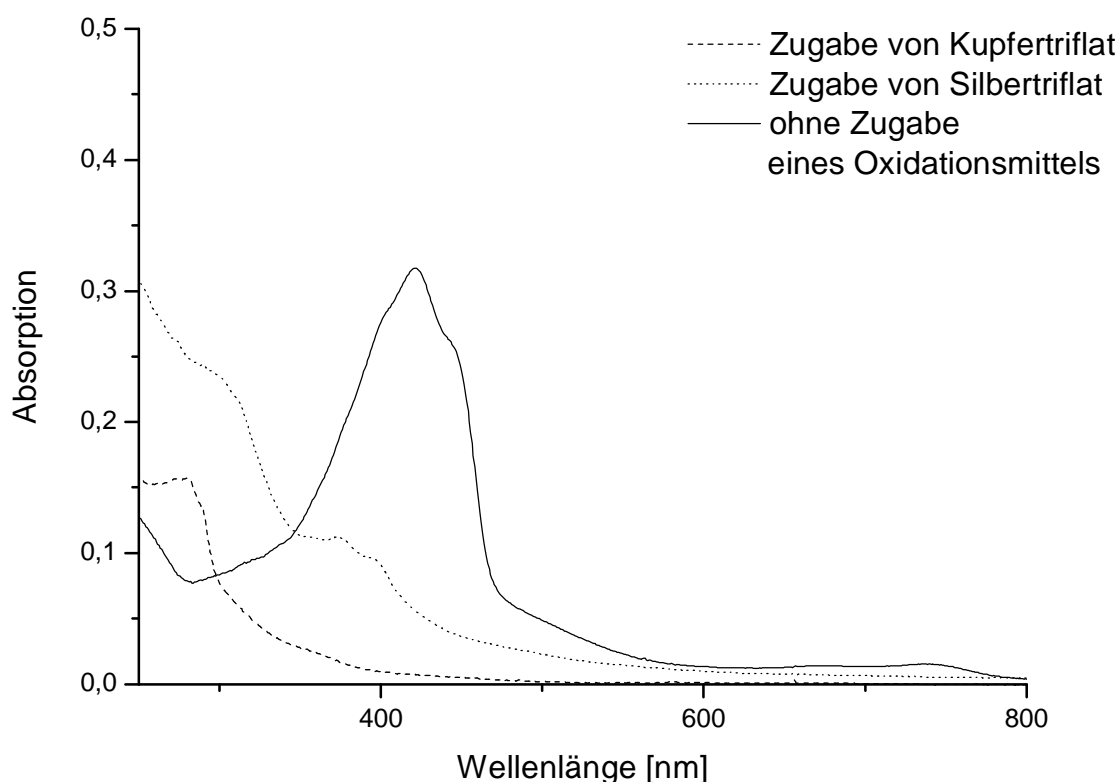


Abbildung 78: Absorptionsspektrum des Polymers **70** in Abhängigkeit von der Zugabe eines Oxidationsmittels (10^{-5} M, in CH_2Cl_2).

Beim Vergleich der Emissionsspektren ist zu erkennen, dass es im Rahmen der Messgenauigkeit zu keinem signifikanten Anstieg der Fluoreszenz kommt. Auffällig ist, dass es in Abhängigkeit des verwendeten Oxidationsmittels zu einer Verschiebung des Emissionsmaximums kommt. Beim Vergleich der Absorptionsspektren ist noch deutlicher zu erkennen, wie es zu einer hypsochromen Verschiebung des Maximums in Abhängigkeit des Oxidationsmittels kommt.

Sowohl das Absorptionsspektrum als auch die mit bloßem Auge zu beobachtende Farbänderung sprechen dafür, dass es zu einer Oxidation des Ferrocens gekommen ist. Allerdings kommt es entgegen der Erwartung zu keiner Zunahme der Fluoreszenz. Die starke Änderung des Absorptionsspektrums nach Zugabe der Oxidationsmittel deutet darauf hin, dass es auch mit den Fluorenylvinylen-Einheiten zu einer Reaktion gekommen war. Vinylen-Gruppen sind durchaus reaktive funktionelle Gruppen. So ist es denkbar, dass es neben der erwünschten Oxidation des Ferrocens auch zu einer unerwünschten Oxidation der Vinylen-Einheiten gekommen ist. Auch sind Vinylen-Gruppen durch ihr π -System in der Lage, als

Lewis-Basen an Übergangsmetallatome zu koordinieren. Um das Risiko der Koordination an ein Metallatom zu umgehen, wurde als nächstes versucht, das Ferrocen durch Verwenden eines organischen Elektronenakzeptors zu oxidieren. Ein häufig zur Oxidation von Ferrocenen eingesetztes Reagenz ist TCNQ.¹⁸⁹ Dazu wurde das Ferrocen-Fluorenylvinylen-Copolymer **70** zunächst wieder in Dichlormethan gelöst und anschließend TCNQ hinzugegeben. Dabei kam es weder zu einer Zunahme der Fluoreszenz noch zu einer Änderung des Absorptionsspektrums. Anscheinend ist durch TCNQ das Ferrocen nicht oxidiert worden.

Da es nicht gelang, ein geeignetes Reagenz zur Schaltung der Fluoreszenz des Ferrocen-Fluorenylvinylen-Copolymers **70** zu finden, wurden an dieser Stelle die Versuche diesbezüglich eingestellt.

3.4 Versuche zur Synthese eines Poly[ferrocenylen-1,3-vinylens]

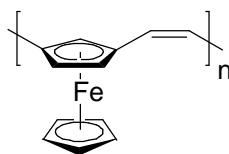


Abbildung 79: Poly[ferrocenylen-1,3-vinylen].

Nachdem es gelungen war, durch ADMET-Polymerisation sowohl rein organische Polyarylenvinylene (**49**, **56** und **60**) als auch ein Ferrocen-Fluorenylvinyl-Copolymer **70** darzustellen, sollte als nächstes ein Ferrocen-Analogen von PPV, das heißt ein Poly[ferrocenylen-1,3-vinylen], synthetisiert werden.

3.4.1 Retrosynthetische Vorüberlegungen zur Monomersynthese

Zur Synthese eines Poly[ferrocenylen-1,3-vinylens] durch ADMET-Polymerisation ist zunächst die Darstellung eines geeigneten 1,3-Divinylferrocens erforderlich. In der Literatur sind jedoch nur wenige Beispiele für 1,3-funktionalisierte Ferrocene beschrieben. Dies liegt daran, dass es ausgehend von Ferrocen **12** relativ schwierig ist, selektiv zwei Substituenten in die 1,3-Positionen einzuführen. Die in der Literatur beschriebenen Strategien lassen sich grob in zwei Methoden einteilen: Zum einen die Verwendung einer *ortho*-dirigierenden Gruppe (**A**) zur sukzessiven Funktionalisierung der 1,3-Positionen.^{145,146} Dabei erhält man aber keine echte 1,3-Funktionalisierung, sondern 1,2,3-substituierte Ferrocene. Zum anderen die Verwendung einer *meta*-dirigierenden Gruppe (**B**) zur gezielten Funktionalisierung der 3-Positionen.¹⁹⁰ In einem darauf folgenden Schritt wird die *meta*-dirigierende Gruppe substituiert, um so schließlich ein 1,3-funktionalisiertes Ferrocen zu erhalten.

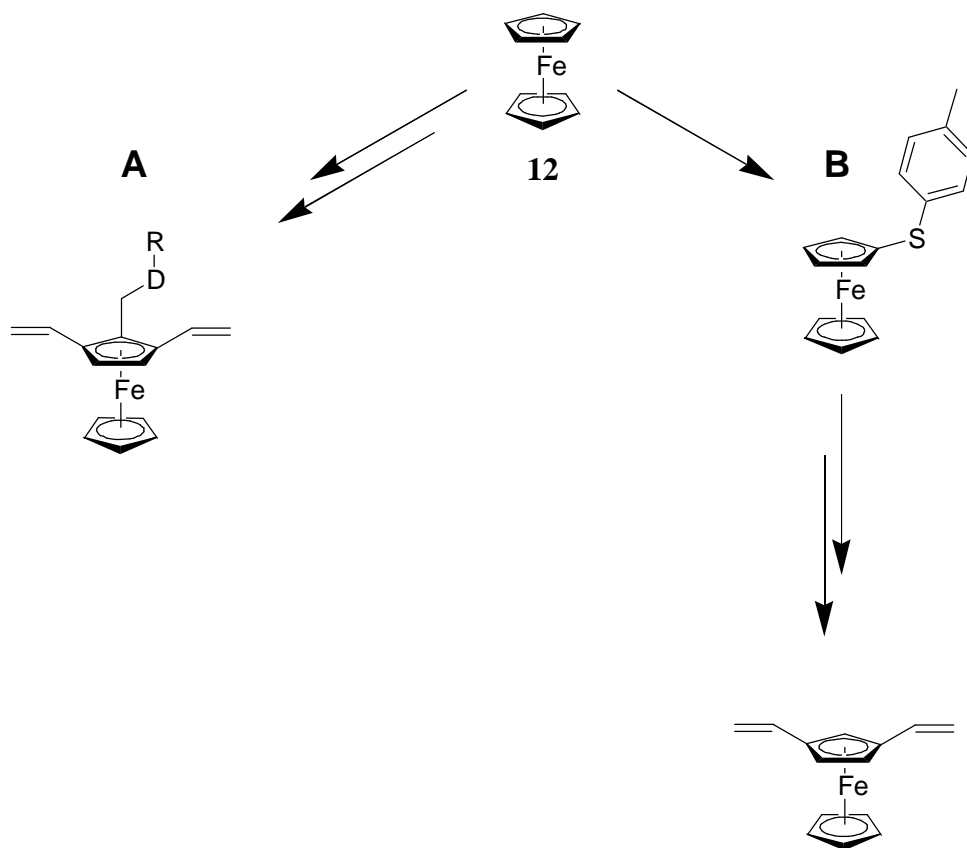


Abbildung 80: Möglichkeiten zur Darstellung eines 1,3-Divinylferrocens - ausgehend von Ferrocen **12**.

Wie jedoch die Erfahrung mit Poly[*p*-phenylen-vinyl] zeigt, ist dieses ab einem gewissen Polymerisationsgrad unlöslich und somit schwierig zu verarbeiten.⁵ Um diese Probleme zu umgehen, wurden schließlich Löslichkeitsgruppen eingeführt (z. B. Poly[2,5-di(2-ethylhexyl)-*p*-phenylen-vinyl] **49**). Ausgehend von Ferrocen **12** besteht zwar die Verwendung einer *meta*-dirigierenden Gruppe zur gezielten Funktionalisierung der 3-Position, jedoch erlaubt diese Synthesestrategie nicht die Einführung einer Löslichkeitsgruppe. Im Gegensatz dazu ließe sich eine *ortho*-dirigierende Gruppe dahingehend funktionalisieren, dass diese zusätzlich als Löslichkeitsgruppe verwendet werden könnte. *Ortho*-dirigierende Gruppen weisen Donor-Funktionen wie z.B. Ether oder Amine auf. Dies könnte jedoch zu Problemen bei der ADMET-Polymerisation führen, wie sich am Beispiel der Polymerisation des 1,4-Di(2-ethylhexyloxy)-2,5-divinylbenzols **20** gezeigt hatte.

Ein anderer Weg, um zu einem 1,3-funktionalisierten Ferrocen zu gelangen, besteht darin, ein unsymmetrisches Ferrocen aus einem bereits 1,3-substituierten Cyclopentadienid-Derivat aufzubauen. Die erforderliche Löslichkeitsgruppe könnte sich dann bevorzugt an der zweiten

Cyclopentadienyl-Einheit des Ferrocens befinden. Auf diese Weise ließe sich ein Monomer ohne möglicherweise störende Donor-Funktionen synthetisieren.

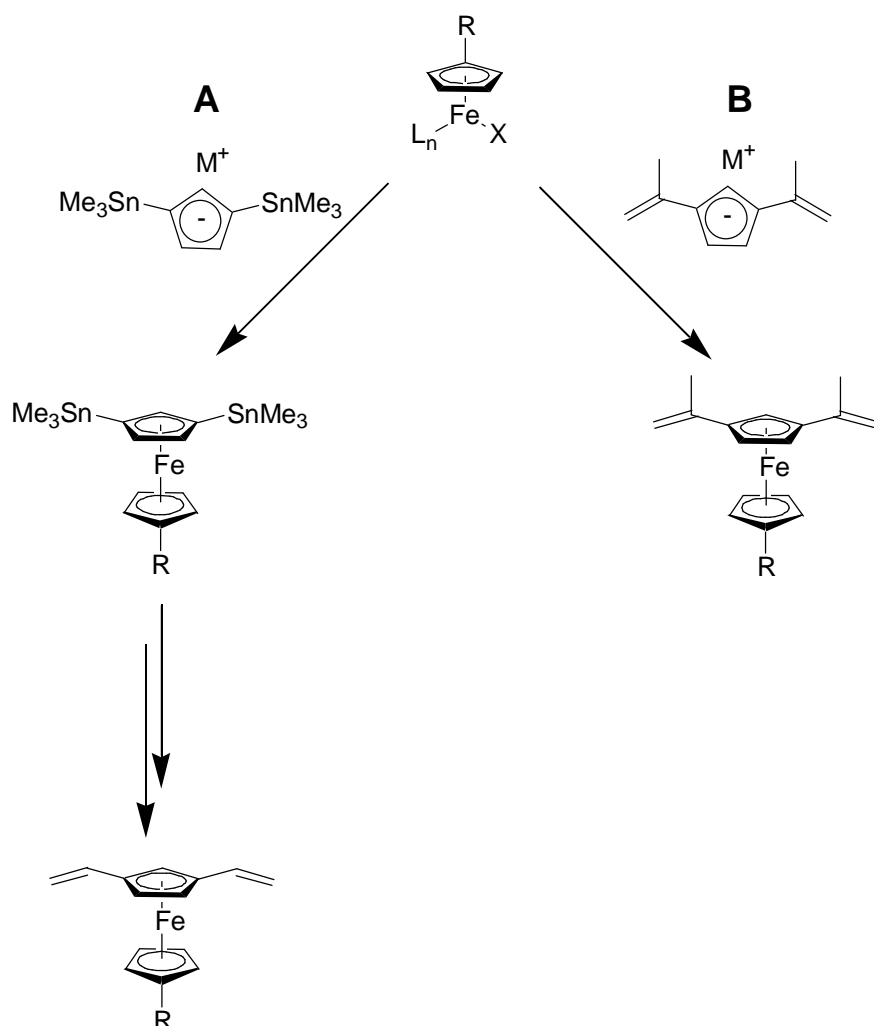


Abbildung 81: Möglichkeiten zur Monomersynthese durch Aufbau eines unsymmetrischen Ferrocens.

In der Literatur lassen sich auch hier nur sehr wenige Beispiele zur Darstellung 1,3-funktionalisierter Ferrocene - ausgehend von 1,3-substituierten Cyclopentadienid-Derivaten - finden.

Eines der Beispiele ist die Synthese von 1,3-Bis(trimethylstannyl)-cyclopentadienid (**A**), welches in einer anschließenden Reaktion zum 1,3-Bis(trimethylstannyl)-ferrocen umgesetzt wird.¹⁹¹ In Analogie zu dieser Reaktion ließe sich vermutlich ein Bis(trimethylstannyl)-ferrocen mit einer in der zweiten Cyclopentadienyl-Einheit befindlichen Löslichkeitsgruppe darstellen. Die beiden Trimethylstannyl-Gruppen böten die Möglichkeit zur weiteren

Funktionalisierung, um so zu einem geeigneten 1,3-Divinylferrocen Monomer zu gelangen. Aufgrund der hohen Toxizität der bei der Synthese eingesetzten Stannyl-Reagenzien wurde diese Synthese-Route jedoch wieder verworfen.

Eine andere im Hinblick auf die Darstellung eines 1,3-funktionalisierten Ferrocen-Monomers interessante Verbindung ist das 1,1',3,3'-Tetraisopropenyl-ferrocen.¹⁹² Die Synthese gelingt ausgehend von 1,3-Diisopropenyl-cyclopentadienid in guten Ausbeuten. Es kann angenommen werden, dass durch den Einsatz dieser Verbindung (**B**) ein 1,3-Diisopropenyl-ferrocen dargestellt werden kann, das in der zweiten Cyclopentadienyl-Einheit eine Löslichkeitsgruppe enthält. Das 1,3-Diisopropenyl-cyclopentadienid ist quantitativ aus der Deprotonierung des 2-Isopropenyl-6,6-dimethylfulvens **72** zugänglich.¹⁹²

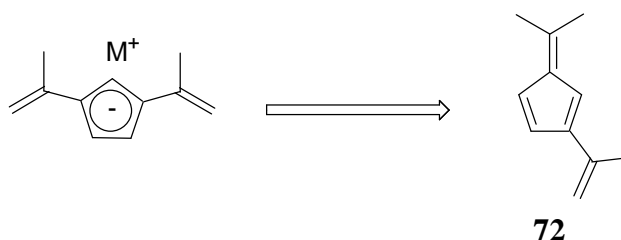


Abbildung 82: Darstellung des 1,3-Diisopropenyl-cyclopentadienids ausgehend von 2-Isopropenyl-6,6-dimethylfulven **72**.

Da die Isopropen-Gruppe im Vergleich zur Vinyl-Gruppe in der Olefinmetathese aus sterischen Gründen weniger reaktiv ist, könnte dies zu Problemen bei der ADMET-Polymerisation eines 1,3-Diisopropenyl-ferrocens führen. Allerdings zeichnet sich die Syntheseroute eines 1,3-Diisopropenyl-ferrocens durch ihre wenigen Reaktionsschritte aus. Auch ist unter Verwendung von Grubbs-II-Katalysatoren, sowie geeigneten Reaktionsbedingungen die RCM zur Synthese tetrasubstituierter Olefine in durchaus guten Ausbeuten möglich.^{149,193} Aus diesen Gründen sollte zunächst die Synthese eines geeigneten Monomers zur Darstellung eines Poly[ferrocenyl-1,3-vinylens] über die Route unter Verwendung des 1,3-Diisopropenyl-cyclopentadienids erfolgen. Als Löslichkeitsgruppe sollte bei dem Monomer eine Pentamethylcyclopentadien-Einheit verwendet werden.

3.4.2 Synthese eines 1,3-Diisopropenylferrocens unter Verwendung eines 1,3-substituierten Cyclopentadienids

3.4.2.1 Synthese des 2-Isopropenyl-6,6-dimethylfulvens **72**

Die Darstellung des 2-Isopropenyl-6,6-dimethylfulvens **72** gelingt durch Kondensation von Cyclopentadien **71** mit zwei Äquivalenten Aceton. In der Literatur ist allerdings keine selektive Synthese bekannt. Vielmehr wird ein breites Produktspektrum erhalten, welches destillativ aufgetrennt werden muss.^{194,195}

Der erste Versuch zur Darstellung des 2-Isopropenyl-6,6-dimethylfulvens **72** erfolgte analog zu einer Literaturvorschrift.¹⁹⁴

Zuvor frisch destilliertes Cyclopentadien **71** und Kaliumhydroxid wurden in einem Kolben vorgelegt und bei 0 °C langsam Aceton zugetropft. Danach wurde die Lösung leicht erwärmt, wobei bei ca. 40 °C Innentemperatur eine exotherme Reaktion einsetzte. Um die Reaktion bei leichtem Rückfluss zu halten, war es notwendig, diese mit einem Eisbad zu kühlen. Nach ca. 2 h war die exotherme Reaktion beendet und die Lösung hatte sich rot gefärbt. Nachdem die Lösung noch einmal für 1 h auf 60 °C erwärmt worden war, wurde diese auf Raumtemperatur abgekühlt und über Nacht weiter gerührt. Danach wurde die Lösung auf 0 °C gekühlt, mit konz. HCl langsam neutralisiert und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und fraktioniert destilliert. Dabei verharzte allerdings die gesamte Apparatur. Es konnte lediglich eine einzige Fraktion isoliert werden, die NMR-spektroskopisch als 6,6-Dimethylfulven identifiziert werden konnte.

Da die Reaktion zur Synthese des 2-Isopropenyl-6,6-dimethylfulvens **72** anscheinend auf der Zwischenstufe des 6,6-Dimethylfulvens stehen geblieben war, sollte ein weiterer Syntheseversuch mit einer sequenziellen Reaktionsführung durchgeführt werden. Auch sollte diesmal bei der Reaktion Methanol als Lösungsmittel verwendet werden, da es sich gezeigt hatte, dass dadurch sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit als auch die Selektivität bei Fulvensynthesen erheblich gesteigert werden kann.¹⁹⁶

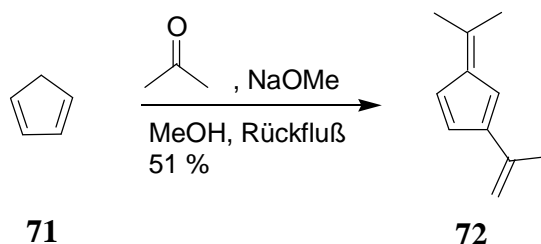


Abbildung 83: Darstellung des 2-Isopropenyl-6,6-dimethylfulvens **72** nach einer modifizierten Thiele-Synthese.

Zur Synthese wurde zunächst Methanol auf 0 °C gekühlt und darin Natrium aufgelöst. Danach wurde bei dieser Temperatur langsam frisch destilliertes Cyclopentadien **71** hinzutropft und für 1 h nachgerührt. Anschließend erfolgte ebenfalls bei 0 °C langsam die Zugabe von Aceton und die Lösung wurde unter Rühren langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wurde die Lösung erwärmt und für 1 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend erfolgte die Zugabe von NaOMe, gelöst in Methanol, und nach 20 min. die Zugabe von Aceton. Diese Zugabe wurde insgesamt dreimal alle 3 h wiederholt und danach die Lösung über Nacht weiter refluxiert. Nachdem der Ansatz wieder auf Raumtemperatur abgekühlt worden war, wurde dieser auf Eiswasser gegossen und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und anschließend bei reduziertem Druck (1 mbar) fraktioniert destilliert. Dabei erhielt man mehrere Fraktionen. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte, dass das gewünschte Produkt 2-Isopropenyl-6,6-dimethylfulven **72** in der Hauptfraktion enthalten, aber noch stark verunreinigt war. Bei DC-Versuchen zu chromatographischen Trennung der Hauptfraktion waren zwei Substanzflecken zu erkennen, die sich deutlich in ihrem R_F-Wert unterschieden. Die Isolierung des Produktes gelang schließlich, in einer befriedigenden Ausbeute von 51 %, durch Chromatographie an Kieselgel mit *n*-Pentan/Triethylamin (50:1) als Laufmittelgemisch.

3.4.2.2 Vorüberlegungen zur Synthese des Monomers 1,3-Diisopropenyl-1',2',3',4',5'-pentamethyl-ferrocen **77**

Zur Synthese des Monomers 1,3-Diisopropenyl-1',2',3',4',5'-pentamethyl-ferrocen **77** ist die sequenzielle Addition zweier unterschiedlicher Cyclopentadienide an das Eisenzentrum erforderlich. In der Literatur sind mehrer Eisenkomplexe beschrieben, die präparativ als Transferreagenzien für die Cp*Fe-Einheit (Cp* = Pentamethylcyclopentadienyl) verwendet werden können. Die dabei am häufigsten eingesetzten Verbindungen sind das Cp*Fe(acac) und das [Cp*Fe(NCMe)₃]PF₆.^{197,198,199,200,201,202} Allerdings gibt es keine allgemein gültige Methode zur Synthese unsymmetrisch substituierter Ferrocene, sondern es muss von Fall zu Fall untersucht werden, welches in dem konkreten Fall das optimale Transferreagenz ist. Aus dem Vergleich der Literatur bezüglich der beiden oben genannten Verbindungen geht jedoch hervor, dass bei der Verwendung von [Cp*Fe(NCMe)₃]PF₆ als Transferreagenz im Allgemeinen die Ausbeuten höher liegen und weniger Nebenprodukte gebildet werden. Aus diesem Grund wurde dieses als erstes zur Synthese des Monomers 1,3-Diisopropenyl-1',2',3',4',5'-pentamethyl-ferrocen **77** eingesetzt.

3.4.2.3 Synthese von [Cp*Fe(NCMe)₃]PF₆ **75** als Cp*Fe-Transferreagenz

Die Synthese des [Cp*Fe(NCMe)₃]PF₆ **75** erfolgte in Anlehnung an eine Literaturvorschrift.²⁰³

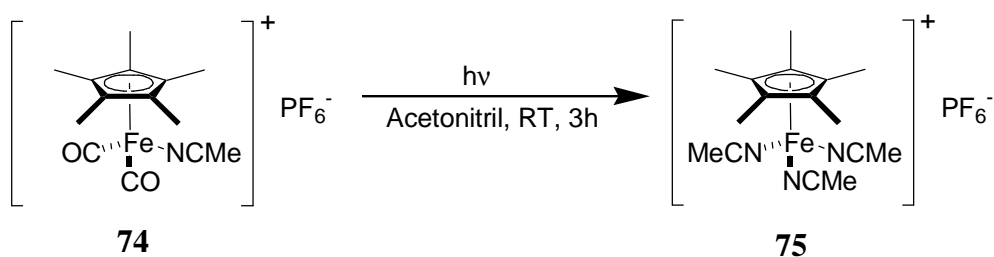


Abbildung 84: Synthese des [Cp*Fe(NCMe)₃]PF₆ **75**.

Zur Synthese von **75** wurde zunächst [Cp*Fe(CO)₂(NCMe)]PF₆ **74** in Acetonitril gelöst und für 3 h bei Raumtemperatur photolysiert. Dabei war eine Gasentwicklung zu beobachten und die zunächst gelb gefärbte Lösung wurde tiefviolett. Danach wurde das Lösungsmittel im

Vakuum komplett entfernt und das Produkt $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{NCMe})_3]\text{PF}_6$ **75** ohne weitere Aufreinigung direkt weiterverwendet.

3.4.2.4 Versuche zur Synthese des Monomers 1,3-Diisopropenyl-1',2',3',4',5'-pentamethyl-ferrocen **77** mit $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{NCMe})_3]\text{PF}_6$ **75** als Cp^*Fe -Transferreagenz

Zunächst erfolgte die Synthese des 1,3-Diisopropenyl-cyclopentadienids **73** durch Deprotonierung von 2-Isopropenyl-6,6-dimethylfulven **72**.

Dazu wurde KO^tBu in THF suspendiert und bei 0 °C eine Lösung von 2-Isopropenyl-6,6-dimethylfulven **72** langsam zugetropft, wobei sich die Lösung rot färbte. Nachdem die Lösung für 1 h bei Raumtemperatur nachgerührt worden war, wurden sämtliche flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt.

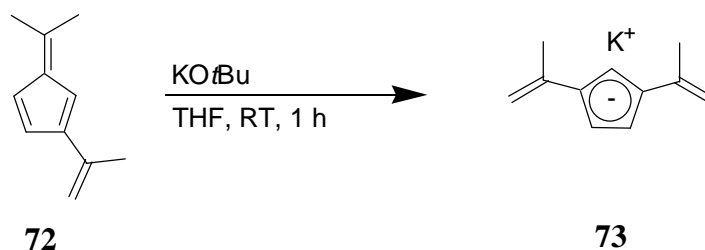


Abbildung 85: Synthese des 1,3-Diisopropenyl-cyclopentadienids **73**.

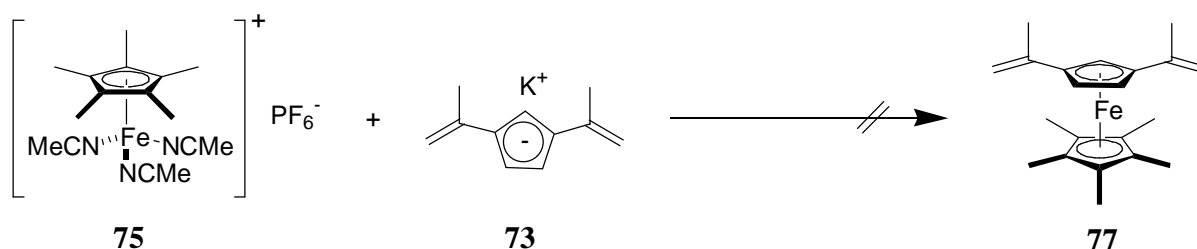


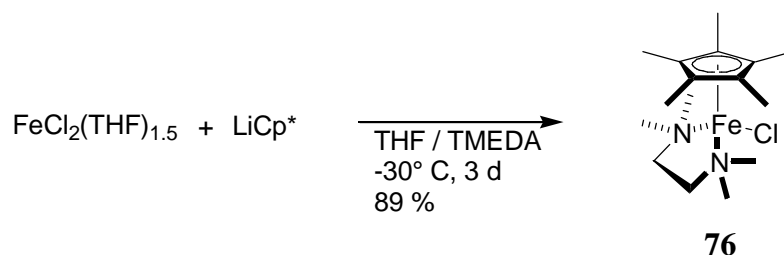
Abbildung 86: Versuch zur Synthese des 1,3-Diisopropenyl-1',2',3',4',5'-pentamethyl-ferrocens **77** mit $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{NCMe})_3]\text{PF}_6$ **75** als Cp^*Fe -Transferreagenz.

Das 1,3-Diisopropenyl-cyclopentadienid **73** wurde direkt weiterverwendet und in Acetonitril gelöst. Nachdem die Lösung auf 0 °C gekühlt worden war, erfolgte langsam die Zugabe einer Lösung von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{NCMe})_3]\text{PF}_6$ **75** in Acetonitril. Die zur Synthese verwandten Reaktionsbedingungen waren an eine Literaturvorschrift angelehnt.²⁰² Die Lösung wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Zur Aufarbeitung wurde der Rückstand mehrfach mit *n*-Pentan extrahiert und danach die vereinigten Extrakte bis zur Trockne eingeeengt. Bei einer NMR-spektroskopischen Analyse des Extraktes konnte jedoch das gewünschte Produkt 1,3-Diisopropenyl-1',2',3',4',5'-pentamethyl-ferrocen **77** nicht nachgewiesen werden.

Da neben zahlreichen zersetzten Produkten auch ein geringer Anteil an 2-Isopropenyl-6,6-dimethylfulven **72** isoliert worden war, wurde vermutet, dass das 1,3-Diisopropenyl-cyclopentadienid **73** möglicherweise zum Teil mit dem verwendeten Lösungsmittel Acetonitril reagiert hatte. Daher sollte in einem weiteren Ansatz stattdessen THF als Lösungsmittel eingesetzt werden.

Dazu wurde zunächst wieder das 1,3-Diisopropenyl-cyclopentadienid **73** durch Deprotonierung von 2-Isopropenyl-6,6-dimethylfulven **72** mit KO^tBu in THF dargestellt. Die Lösung wurde jedoch nicht aufgearbeitet, sondern es erfolgte bei 0 °C direkt die Zugabe von festem $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{NCMe})_3]\text{PF}_6$ **75**. Nachdem die Lösung ebenfalls für 2 h bei Raumtemperatur nachgerührt worden war, wurden sämtliche flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mehrfach mit *n*-Pentan extrahiert und die vereinigten Extrakte bis zur Trockne eingeeengt. Aber auch diesmal konnten NMR-spektroskopisch lediglich zersetzte Produkte nachgewiesen werden.

Da es nicht gelang, das Monomer 1,3-Diisopropenyl-1',2',3',4',5'-pentamethyl-ferrocen **77** unter Verwendung des Cp^*Fe -Transferreagenzes $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{NCMe})_3]\text{PF}_6$ **75** darzustellen, sollte nach einem neuen Cp^*Fe -Halbsandwichkomplex gesucht werden, der sich als Transferreagenz eignet. Dieser Cp^*Fe -Halbsandwichkomplex sollte durch einen möglichst labilen, aber auch weitgehend inerten Liganden stabilisiert werden, um so mögliche Nebenreaktionen zu vermeiden. Die Wahl fiel dabei auf die Verbindung $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{TMEDA})\text{Cl}$ **76**.²⁰⁴

3.4.2.5 Synthese von $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{TMEDA})\text{Cl}$ **76** als Cp^*Fe -Transferreagenz**Abbildung 87:** Synthese von $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{TMEDA})\text{Cl}$ **76**.

Die Synthese der Verbindung $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{TMEDA})\text{Cl}$ **76** erfolgte analog zu einer Literaturvorschrift.²⁰⁴

In einer Mischung aus THF und TMEDA wurde zunächst $\text{FeCl}_2(\text{THF})_{1.5}$ gelöst. Danach wurde die Lösung auf -35°C abgekühlt und es erfolgt die Zugabe von festem LiCp^* . Nachdem die Lösung für 3 d bei dieser Temperatur gerührt worden war, wurde diese eingeeengt, bis sich ein grünlich gelber Niederschlag bildete. Dieser Niederschlag wurde durch vorsichtiges Erwärmen wieder in Lösung gebracht. Aus dieser Lösung fiel bei -30°C das Produkt $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{TMEDA})\text{Cl}$ **76** in Form grünlich gelber Kristalle aus. Diese wurden von der Mutterlauge abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Nach Trocknen der Kristalle im Vakuum und wurde das Produkt **76** in einer sehr guten Ausbeute von 89 % erhalten.

3.4.2.6 Synthese des Monomers 1,3-Diisopropenyl-1',2',3',4',5'-pentamethyl-ferrocen **77** mit Cp*Fe(TMEDA)Cl **76** als Cp*Fe-Transferreagenz

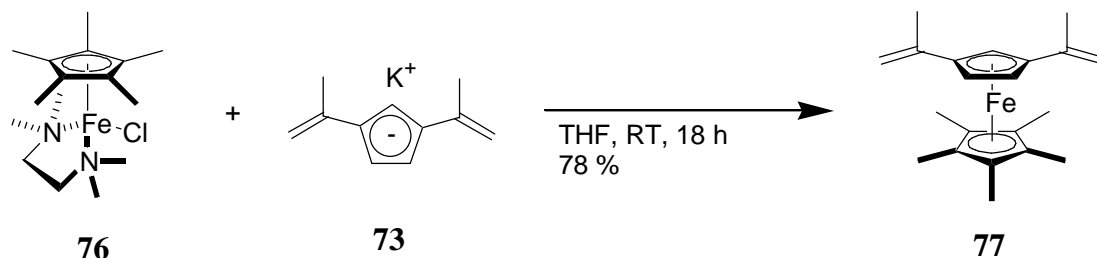


Abbildung 88: Synthese des 1,3-Diisopropenyl-1',2',3',4',5'-pentamethyl-ferrocens **77** mit Cp*Fe(TMEDA)Cl **76** als Cp*Fe-Transferreagenz.

Zur Synthese wurde zunächst das Cp*Fe(TMEDA)Cl **76** in THF suspendiert und anschließend die Suspension auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Danach erfolgte langsam die Zugabe einer Lösung von frisch dargestelltem 1,3-Diisopropenyl-cyclopentadienid **73** in THF. Die Suspension wurde langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und danach alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mehrfach mit *n*-Pentan extrahiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels der vereinigten organischen Extrakte erhielt man ein dunkelrotes Wachs als Rückstand. Eine NMR-spektroskopische Analyse zeigte, dass es sich dabei um das noch verunreinigte Produkt 1,3-Diisopropenyl-1',2',3',4',5'-pentamethyl-ferrocen **77** handelte. Dies war anhand der charakteristischen Signale im ^1H -NMR-Spektrum bei 4.96 ppm für die Vinylischen-Protonen der Isopropenyl-Einheiten und bei 1.63 ppm für die Protonen der Methylgruppen der Pentamethylcyclopentadienyl-Einheit zu erkennen. Bei einem DC-Experiment mit *n*-Pentan/Triethylamin (50:1) zur chromatographischen Trennung waren zwei Substanzflecken vorhanden. Dies eröffnete die Möglichkeit zur Aufreinigung durch Chromatographie und man erhielt schließlich das reine Produkt **77** als orangefarbiges Pulver in einer guten Ausbeute von 78 %.

3.4.2.7 Versuche zur ADMET-Polymerisation von 1,3-Diisopropenyl-1',2',3',4',5'-pentamethyl-ferrocen **77**

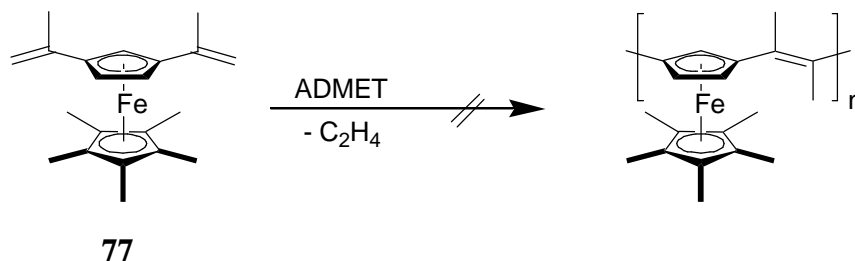


Abbildung 89: Versuch zur ADMET-Polymerisation von 1,3-Diisopropenyl-1',2',3',4',5'-pentamethyl-ferrocen **77**.

Nachdem es gelungen war, 1,3-Diisopropenyl-1',2',3',4',5'-pentamethyl-ferrocen **77** als potentiell Monomer zur Synthese eines Poly[ferrocenyl-1,3-vinyl]s darzustellen, sollte dieses nun in der ADMET-Polymerisation eingesetzt werden. Die Durchführung der ADMET-Polymerisation erfolgte dabei in Anlehnung an die bei der Synthese des Poly[2,5-di(2-ethylhexyl)-*p*-phenylen-vinyl]s **49** optimierten Reaktionsbedingungen.

Zur Durchführung wurde das Monomer in ein Schlenkrohr eingewogen und mehrfach entgast. Nach der Zugabe der Grela-Katalysatorstammlösung (2 mol%) in 1,2,4-Trichlorbenzol wurde der Magnetrührer eingeschaltet und ein Unterdruck von 20 mbar angelegt. Danach wurde der Ansatz auf 75 °C erwärmt. Im Gegensatz zu den in dieser Arbeit vorangegangenen ADMET-Polymerisationen konnte diesmal in der gesamten Reaktionszeit von 3 d weder eine Gasentwicklung noch eine Farbänderung oder eine Veränderung der Viskosität beobachtet werden. Zur Aufarbeitung des Ansatzes wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in wenig Dichlormethan gelöst und über eine mit Kieselgel gefüllte Pasteurpipette filtriert. Dabei erhielt man nach Entfernen des Lösungsmittels ein orangefarbiges Pulver, das NMR-spektroskopisch als das Edukt 1,3-Diisopropenyl-1',2',3',4',5'-pentamethyl-ferrocen **77** identifiziert wurde.

Da es zu keiner Reaktion gekommen war, wurde ein erneuter Ansatz mit einer diesmal höheren Katalysatorkonzentration (5 mol%) durchgeführt. Die anderen Reaktionsbedingungen blieben unverändert. Aber auch diesmal kam es im Verlauf der Reaktionszeit zu

keiner Gasentwicklung und am Ende der Reaktion wurde wiederum lediglich das Edukt **77** zurückgewonnen.

Der Katalysator IMes-G-II **3** hatte sich bei der ADMET-Polymerisation von 1,4-Di(2-ethylhexyl)-2,5-divinylbenzol **19** als hochaktiv erwiesen. Da sein Einsatz bei der RCM zur Synthese tetrasubstituierter Olefine durchaus zu guten Ausbeuten geführt hatte,^{149,193} wurde ein letzter Ansatz unter Verwendung des Katalysators IMes-G-II **3** durchgeführt. Am Ende der Reaktion konnte aber ebenfalls nur das Edukt **77** isoliert werden.

Die genauen Reaktionsbedingungen sind in Tabelle **10** wiedergegeben.

Katalysator	Katalysator-konzentration [mol%]	Lösungsmittel	Monomer-konzentration [M]	Temp. [°C]	Zeit [d]	M _n [10 ³]	M _w /M _n	P _n
Grela	2	1,2,4-Trichlorbenzol	0.4	75	3	-	-	-
Grela	5	1,2,4-Trichlorbenzol	0.4	75	3	-	-	-
IMes-G-II	5	1,2,4-Trichlorbenzol	0.4	75	3	-	-	-

Tabelle **10**: Reaktionsbedingungen der Versuche zur ADMET-Polymerisation von 1,3-Diisopropenyl-1',2',3',4',5'-pentamethyl-ferrocen **77**.

Warum es nicht gelang, das potentielle Monomer 1,3-Diisopropenyl-1',2',3',4',5'-pentamethyl-ferrocen **77** durch ADMET-Polymerisation zu polymerisieren, kann nur vermutet werden. Ein nicht zu vernachlässigender Effekt ist jedoch der zweifelsohne erhebliche sterische Anspruch des gesamten Moleküls. So verfügt das Molekül mit seinen beiden Isopropenyl-Gruppen über zwei sterisch anspruchsvolle Olefin-Gruppen, die aufgrund dessen im Vergleich zu Vinyl-Gruppen bei Metathese-Reaktionen deutlich weniger reaktiv sind.^{149,193} Zusätzlich dazu befinden sich in der zweiten Cyclopentadienyl-Einheit des Moleküls - zur besseren Löslichkeit - fünf Methyl-Gruppen. Diese sind sternförmig um das Molekül verteilt und weisen in alle Raumrichtungen, wodurch zusätzlich der sterische Anspruch der Verbindung erhöht wird.

Sollte es im Initialisierungsschritt der Katalyse zu einer Reaktion eines Katalysator-Moleküls mit einem 1,3-Diisopropenyl-1',2',3',4',5'-pentamethyl-ferrocen **77** Molekül kommen, so befände sich dieses als Yliden-Einheit am Metathese-Katalysator. Damit es zum Wachstum der Polymerkette kommt, muss an diesen Katalysator ein zweites Molekül 1,3-Diisopropenyl-1',2',3',4',5'-pentamethyl-ferrocen **77** koordinieren. Vermutlich ist die Raumerfüllung der neuen Yliden-Einheit zu groß, weswegen es nicht zu einer Koordination kommen kann. Dies

würde erklären, warum das 1,3-Diisopropenyl-1',2',3',4',5'-pentamethyl-ferrocen **77** am Ende der Reaktion wieder zurückgewonnen werden konnte.

3.4.3 Versuche zur Synthese eines 1,3-Divinylferrocens unter Verwendung einer *ortho*-dirigierenden Gruppe

Da das Molekül 1,3-Diisopropenyl-1',2',3',4',5'-pentamethyl-ferrocen **77** anscheinend aus sterischen Gründen nicht durch ADMET-Polymerisation polymerisiert werden konnte, sollte ein weniger sterisch anspruchsvolles 1,3-Divinylferrocen synthetisiert werden. Um die sterische Belastung des Moleküls so gering wie möglich zu halten, sollte diesmal das Monomer, ausgehend von Ferrocen **12**, unter Verwendung einer *ortho*-dirigierenden Gruppe aufgebaut werden. Diese *ortho*-dirigierende Gruppe sollte gleichzeitig als Löslichkeitsgruppe des Moleküls dienen.

3.4.3.1 Retrosynthetische Vorüberlegungen

Ein 1,3-verbrücktes Ferrocen-Analogon **16** von PPE war bereits von Plenio synthetisiert worden.¹⁴⁶ Bei der Monomer-Synthese wurden unter Verwendung der *ortho*-dirigierenden CH₂OMe-Einheit die 1,3-Positionen sequenziell funktionalisiert. Da sich diese Vorgehensweise dabei bewährt hatte und es sich somit um eine bekannte und gut ausgearbeitete Synthesestrategie handelt, sollte die Darstellung eines 1,3-Divinylferrocens problemlos analog durchgeführt werden können.

Die Synthese von Alkenen durch partielle Hydrierung von Alkinen gelingt unter Verwendung eines Lindlar-Katalysators in der Regel quantitativ. Die Darstellung des entsprechenden 1,3-Diethinylferrocens sollte, ausgehend von einem Ferrocenylmethylether und unter Verwendung der *ortho*-dirigierenden Ether-Funktion, durch Iodierung der *ortho*-Position und anschließender Sonogashira-Kupplung mit Triethylsilylacetylen erfolgen.¹⁴⁶ Durch zweimaliges Durchführen dieser Reaktionssequenz und anschließendem Entschützen der Acetylene sollte ein 1,3-Diethinylferrocen leicht zugänglich sein. Ferrocenylmethylether sind im Allgemeinen ausgehend von *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen-Methiodid **79** durch eine S_N-Reaktion leicht darstellbar.^{205,206,207} Auf diese Weise kann an dieser Stelle eine geeignete

Löslichkeitsgruppe für ein 1,3-Divinylferrocen eingeführt werden. Das *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen-Methiodid **79** selbst ist ausgehend von Ferrocen **12** im Multigramm-Maßstab gut zugänglich.²⁰⁸

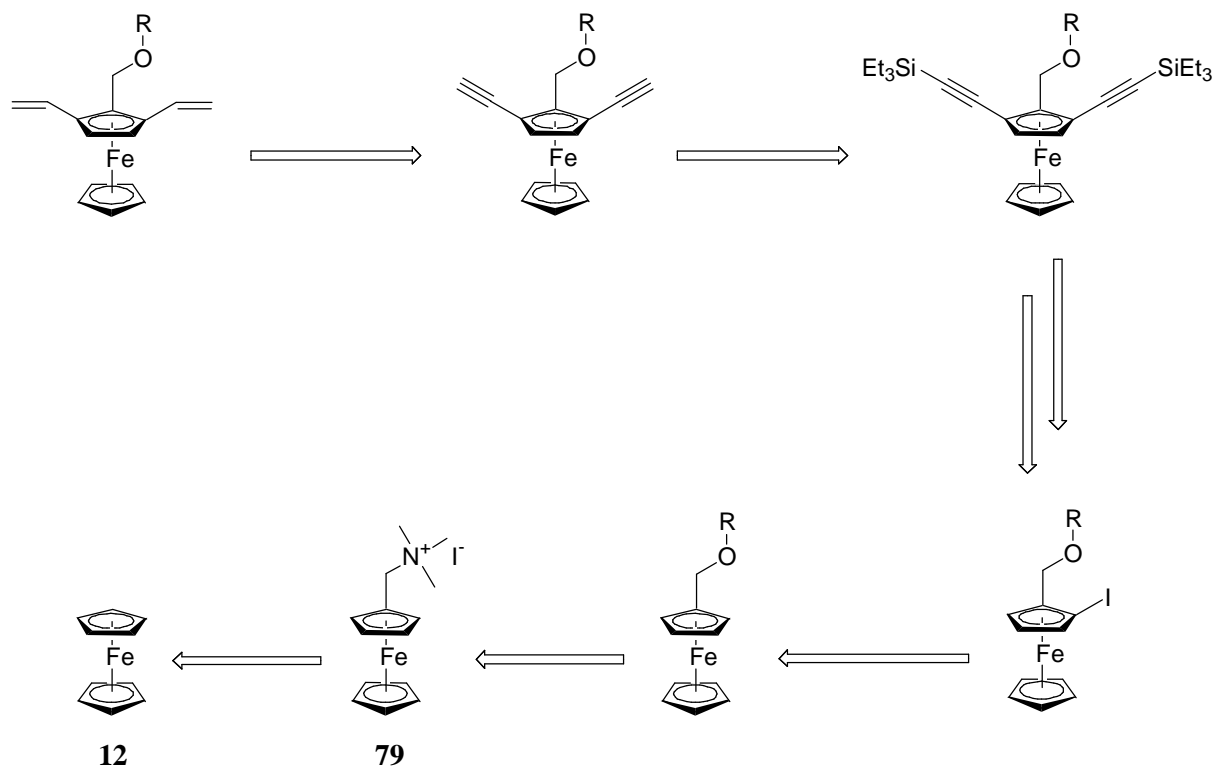


Abbildung 90: Retrosynthetische Überlegungen zur Synthese eines 1,3-Divinylferrocens unter Verwendung einer *ortho*-dirigierenden Gruppe.

3.4.3.2 Versuche zur Synthese eines 1,3-Divinylferrocens unter Verwendung einer Methylether-Funktion als *ortho*-dirigierende Gruppe

Als Ausgangsverbindung zur Synthese eines Ferrocenylmethylethers war zunächst die Synthese von *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen-Methiodid **79** erforderlich. Dies geschah in Anlehnung an eine Literaturvorschrift.²⁰⁸

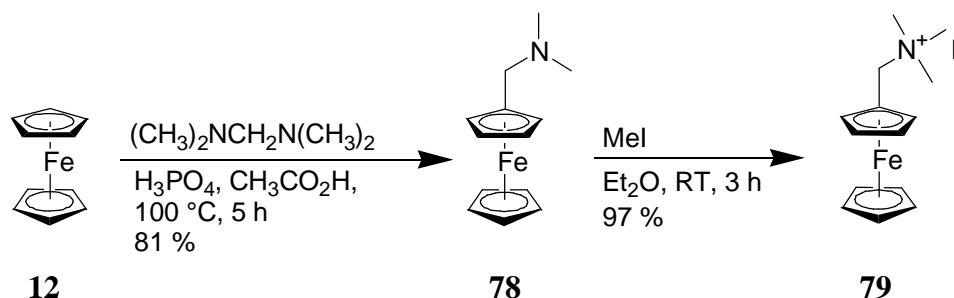


Abbildung 91: Synthese von *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen-Methiodid **79**.

Bis(dimethylamino)methan wurde in einer Mischung aus Phosphorsäure und Essigsäure gelöst und anschließend Ferrocen **12** unter Rühren langsam hinzugegeben. Die Suspension wurde auf 100 °C erwärmt und für 5 h bei dieser Temperatur gerührt. Nachdem der Ansatz wieder auf Raumtemperatur abgekühlt worden war, wurde dieser vorsichtig mit Wasser verdünnt und anschließend nicht reagiertes Ferrocen mit Diethylether extrahiert. Die wässrige Phase wurde mit Natriumhydroxid-Pellets neutralisiert, wobei sich das *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen **78** als tief dunkelrotes Öl abschied. Die Mischung wurde mit Diethylether extrahiert. Nach Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile des Extraktes und anschließender Vakuumdestillation erhielt man das reine *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen **78** in einer guten Ausbeute von 81 %.

Zur weiteren Umsetzung wurde das *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen **78** in Diethylether gelöst und bei Raumtemperatur mit Methyljodid versetzt. Dabei fiel innerhalb weniger Minuten ein gelborangenfarbiges Pulver aus. Nachdem die Suspension für weitere 3 h gerührt worden war, wurde der Niederschlag abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum erhielt man das *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen-Methiodid **79** in einer sehr guten Ausbeute von 97 %.

Als Löslichkeitsgruppe hatte sich bei PPVs die 2-Ethylhexyl-Gruppe als vorteilhaft erwiesen. Diese verhindert aufgrund ihrer Ethyl-Funktionalität in 2-Position wirksam eine Bildung von

Aggregaten. Aus diesem Grund sollte auch hier bei der Synthese eines 1,3-Divinylferrocens die 2-Ethylhexyl-Gruppe als Löslichkeitsgruppe verwendet werden.

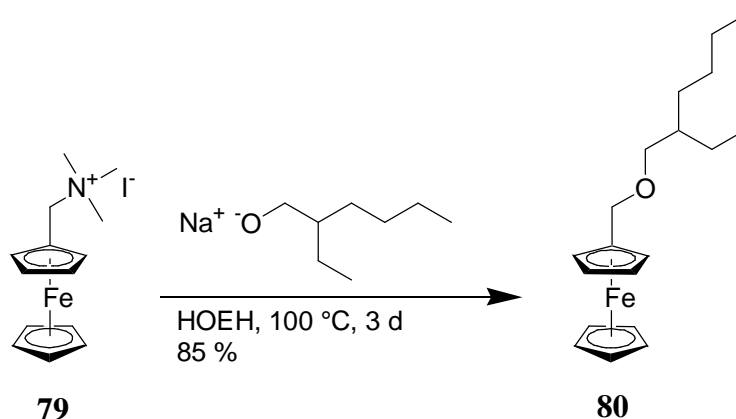


Abbildung 92: Synthese des Ferrocenylmethyl-(2-ethylhexyl)-ethers **80**.

Der erste Versuch zur Synthese des Ferrocenylmethyl-(2-ethylhexyl)-ethers **80** wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift durchgeführt.²⁰⁶

Dazu wurde das *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen-Methiodid **79** in Acetonitril gelöst und nacheinander 2-Ethylhexanol sowie K_2CO_3 zugegeben. Anschließend wurde die Suspension erwärmt und für 2 d unter Rückfluss gerührt. Da bei einer DC-Reaktionskontrolle lediglich der Substanzfleck des Eduktes zu erkennen war, wurde die Reaktion abgebrochen und der Ansatz verworfen.

Da es unter den gewählten Reaktionsbedingungen zu keinem Umsatz gekommen war, wurde in einem zweiten Ansatz K_2CO_3 durch die stärkere Base NaH ersetzt. Die anderen Reaktionsbedingungen wurden nicht verändert. Nachdem der Ansatz für 2 d unter Rückfluss gerührt worden war, wurde wiederum eine DC-Reaktionskontrolle durchgeführt. Dabei waren eine Vielzahl dicht beieinander liegender Substanzflecken zu erkennen, die keine Möglichkeit zur chromatographischen Trennung erkennen ließen. Aus diesem Grund wurde auch diese Reaktion abgebrochen und der Ansatz verworfen.

Es wurde vermutet, dass die Bildung der zahlreichen unerwünschten Produkte möglicherweise auf eine Nebenreaktion der starken Base NaH mit dem Lösungsmittel Acetonitril zurückzuführen ist. Aus diesem Grund sollte in einem weiteren Ansatz auf die

Verwendung einer Base zur Deprotonierung des 2-Ethylhexanols verzichtet und das entsprechende Natrium-2-ethylhexanolat direkt eingesetzt werden.

Dazu wurde zunächst Natrium in 2-Ethylhexanol gelöst und anschließend das überschüssige 2-Ethylhexanol abdestilliert. Der Rückstand Natrium-2-ethylhexanolat wurde in Acetonitril gelöst. Nach Zugabe von *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen-Methiodid **79** wurde die Suspension erwärmt und für 2 d unter Rückfluss gerührt. Eine anschließende DC-Reaktionskontrolle ließ aber auch diesmal lediglich eine Vielzahl dicht beieinander liegender Substanzflecken erkennen. Aus diesem Grund wurde auch dieser Ansatz verworfen.

Da es bei den letzten beiden Ansätzen zur Bildung zahlreicher unerwünschter Nebenprodukte gekommen war, wurde vermutet, dass das verwendete Lösungsmittel Acetonitril für diese Reaktion ungeeignet ist. Daher wurde dieses in einem nächsten Ansatz durch 2-Ethylhexanol als Lösungsmittel ersetzt.

Zur Reaktion wurde zunächst wieder Natrium in 2-Ethylhexanol gelöst und anschließend *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen-Methiodid **79** zugegeben. Die Suspension wurde erwärmt und für 3 d bei 100 °C gerührt. Im Verlauf dieser Zeit konnte beobachtet werden, wie sich das *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen-Methiodid **79** auflöste und sich eine rotorangefarbige Lösung bildete. Eine DC-Reaktionskontrolle zeigte die saubere Bildung eines neuen Substanzfleckes an. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Cyclohexan/THF (2:1) als Laufmittel chromatographisch aufgereinigt. Dabei wurde das gewünschte Produkt Ferrocenylmethyl-(2-ethylhexyl)-ether **80** in einer guten Ausbeute von 85 % erhalten.

Somit war es gelungen, eine *ortho*-dirigierende Gruppe, die gleichzeitig als Löslichkeitsgruppe fungieren kann, zu generieren. In der nächsten Stufe sollte nun unter Mithilfe dieser *ortho*-dirigierenden Gruppe die 2-Position des Ferrocens selektiv iodiert werden. Der Ansatz wurde nach den von Plenio ausgearbeiteten Reaktionsbedingungen durchgeführt.¹⁴⁶

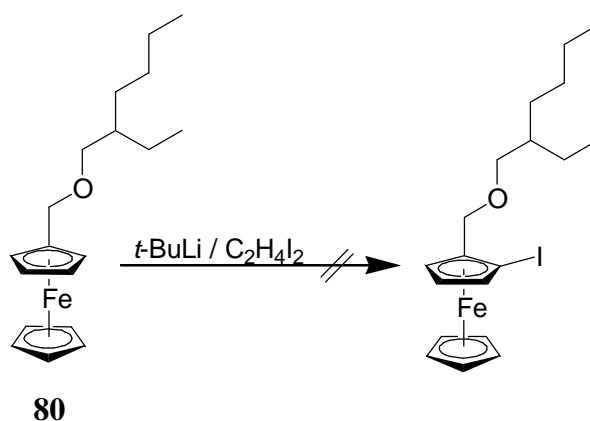


Abbildung 93: Versuch zur *ortho*-Iodierung des Ferrocenylmethyl-(2-ethylhexyl)-ethers **80**.

Zur Reaktion wurde zunächst der Ferrocenylmethyl-(2-ethylhexyl)-ether **80** in Diethylether gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Nach Zugabe von *t*-BuLi wurde das Kältebad entfernt und der Ansatz für 3 h gerührt. Danach wurde der Ansatz erneut auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und eine Lösung von 1,2-Diodethan in THF langsam zugetropft. Anschließend wurde der Ansatz innerhalb von 30 min. auf Raumtemperatur erwärmt und die Reaktion durch Zugabe von Wasser gequencht. Die organische Phase wurde abgetrennt, mehrfach mit einer $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gewaschen und anschließend über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhielt man einen dunkelbraunen Rückstand. Eine DC-Analyse zeigte die Bildung zweier Substanzflecken an. Diese beiden Fraktionen ließen sich chromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan/THF (20:1) als Laufmittel trennen. Eine anschließende NMR-spektroskopische Analyse zeigte aber, dass es sich dabei um nicht identifizierbare degradierte Produkte handelte.

Da es unter den verwendeten Reaktionsbedingungen zu keiner selektiven Iodierung der *ortho*-Position gekommen war, wurde eine Literaturrecherche bezüglich des Einflusses der Reaktionsbedingungen auf die Selektivität einer *ortho*-dirigierenden Gruppe bei Ferrocenen durchgeführt. Dabei ergab sich, dass die Selektivität entscheidend von dem verwendeten Lösungsmittel abhängt. Als bestes System wurde Hexan als Lösungsmittel mit TMEDA als Additiv angegeben.²⁰⁹ Daher sollten in einem zweiten Ansatz die Reaktionsbedingungen entsprechend der Literatur geändert werden.

Ferrocenylmethyl-(2-ethylhexyl)-ether **80** wurde in einer Mischung aus *n*-Pentan und TMEDA gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Danach wurde *t*-BuLi langsam zugetropft, wobei sich

ein gelber Niederschlag bildete. Die Lösung wurde zunächst für eine weitere Stunde bei dieser Temperatur gerührt und danach auf 0 °C aufgewärmt und bei dieser Temperatur für ebenfalls 1 h gerührt. Innerhalb dieser Zeit löste sich der Niederschlag auf und es bildete sich eine orangerote Lösung. Nachdem die Lösung erneut auf -78 °C gekühlt worden war, wurde langsam eine Lösung von 1,2-Diodethan in THF zugetropft. Dabei färbte sich die Lösung gelb. Nachdem der Ansatz langsam über Nacht auf Raumtemperatur aufgewärmt worden war, wurde die Lösung durch Zugabe einer wässrigen Na₂S₂O₃-Lösung gequenchet. Die organische Phase wurde abgetrennt und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhielt man einen orangebraunen Rückstand. Eine NMR-spektroskopische Analyse ließ jedoch keine Bildung des gewünschten Produktes erkennen.

Somit gelang es nicht, gezielt die *ortho*-Position des Ferrocenylmethyl-(2-ethylhexyl)-ethers **80** zu iodieren. Es wurde vermutet, dass der Grund hierfür möglicherweise darin liegt, dass die 2-Ethylhexyl-Gruppe sterisch zu anspruchsvoll ist, oder aber auch durch ihre zahlreichen möglichen Freiheitsgrade den Übergangszustand einer *ortho*-Funktionalisierung nicht ausreichend stabilisieren kann. Aus diesem Grund sollte die 2-Ethylhexyl-Löslichkeitsgruppe durch die sterisch weniger anspruchsvolle Heptyl-Gruppe ersetzt werden.

Die Synthese des Ferrocenylmethyl-heptyl-ethers **81** erfolgte analog der Synthese des Ferrocenylmethyl-(2-ethylhexyl)-ethers **80**.

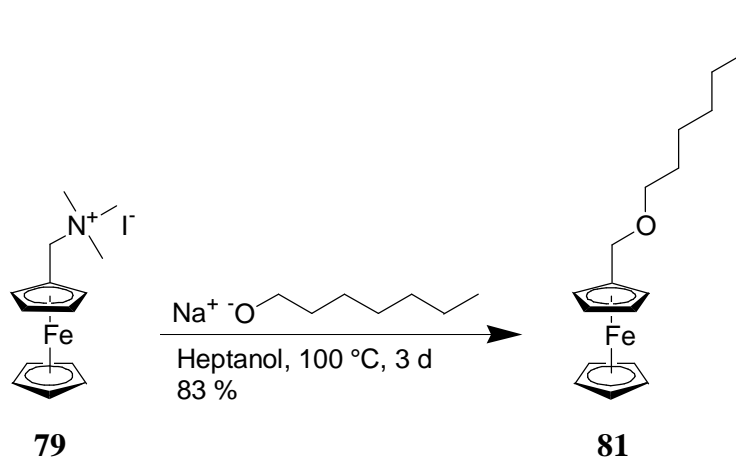


Abbildung 94: Synthese des Ferrocenylmethyl-heptyl-ethers **81**.

In Heptanol wurde zunächst Natrium gelöst und anschließend *N,N*-Dimethylamino-methylferrocen-Methiodid **79** zugegeben. Nachdem die Suspension auf 100 °C erwärmt worden war, wurde sie für 3 d bei dieser Temperatur gerührt. Im Verlauf dieser Zeit löste sich

der Feststoff **79** auf und es bildete sich eine rotorangenfarbige Lösung. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Cyclohexan/THF (2:1) als Laufmittel chromatographisch aufgereinigt. Man erhielt dabei den Ferrocenylmethyl-heptyl-ether **81** in einer guten Ausbeute von 83 %.

Der Versuch zur selektiven Iodierung der *ortho*-Position des Ferrocenylmethyl-heptyl-ethers **81** erfolgte wiederum analog zu den von Plenio optimierten Reaktionsbedingungen.¹⁴⁶

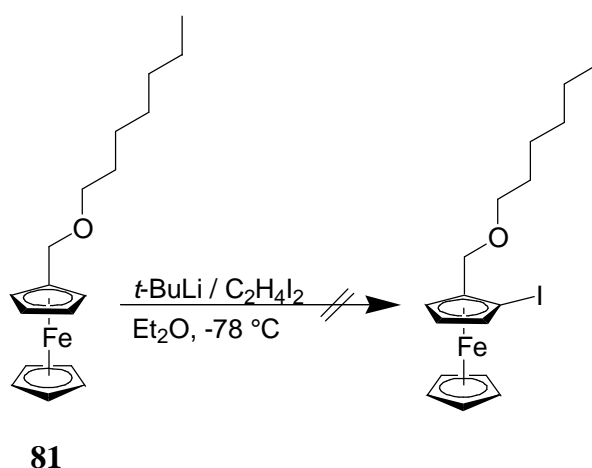


Abbildung 95: Versuch zur *ortho*-Iodierung des Ferrocenylmethyl-heptyl-ethers **81**.

Zur Durchführung wurde der Ferrocenylmethyl-heptyl-ether **81** in Diethylether gelöst. Nachdem die Lösung auf -78 °C gekühlt worden war, erfolgte die Zugabe von *t*-BuLi. Im Anschluss daran wurde das Kältebad entfernt und der Ansatz für 3 h gerührt. Danach wurde die Lösung erneut auf -78 °C gekühlt und eine Lösung von 1,2-Diodethan in THF langsam zutropft. Die Lösung wurde innerhalb von 30 min. auf Raumtemperatur erwärmt und die Reaktion durch Zugabe einer wässrigen Na₂S₂O₃-Lösung gequencht. Als nächstes wurde die organische Phase abgetrennt und über MgSO₄ getrocknet. Nachdem die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt worden waren, erhielt man einen dunkelbraunen Rückstand. Eine NMR-spektroskopische Analyse ließ jedoch nur die Bildung von nicht identifizierbaren degradierten Produkten erkennen.

Folglich gelang es auch unter Verwendung der Heptyl-Löslichkeitsgruppe nicht, einen Ferrocenylmethylether selektiv in seiner *ortho*-Position zu iodieren. Da die Iodierung der *ortho*-Position des Methoxymethylferrocens in der Literatur mit guten Ausbeuten beschrieben ist,¹⁴⁶ liegt die Ursache hierfür eindeutig in den beiden verwendeten Löslichkeitsgruppen

2-Ethylhexyl und Heptyl. Diese scheinen möglicherweise aufgrund ihrer Flexibilität die *ortho*-dirigierenden Eigenschaften eines Ferrocenylmethylethers zu inhibieren. Aus diesem Grund sollte als nächstes ein Ferrocenylmethyl-phenyl-ether verwendet werden. Die Phenyl-Gruppe sollte dabei als Spacer zwischen dem *ortho*-dirigierenden Methylether des Ferrocens und der Löslichkeitsgruppe dienen. Damit wäre die Löslichkeitsgruppe möglicherweise weit genug vom Reaktionszentrum entfernt, um so eine Iodierung der *ortho*-Position zu erreichen.

Zur Synthese des Ferrocenylmethyl-(*p*-octylphenyl)-ethers **85** war zunächst die Darstellung des 4-Octylphenols **84** erforderlich. Die Synthese gelang ausgehend von 4-Bromphenol **82** in zwei Stufen.

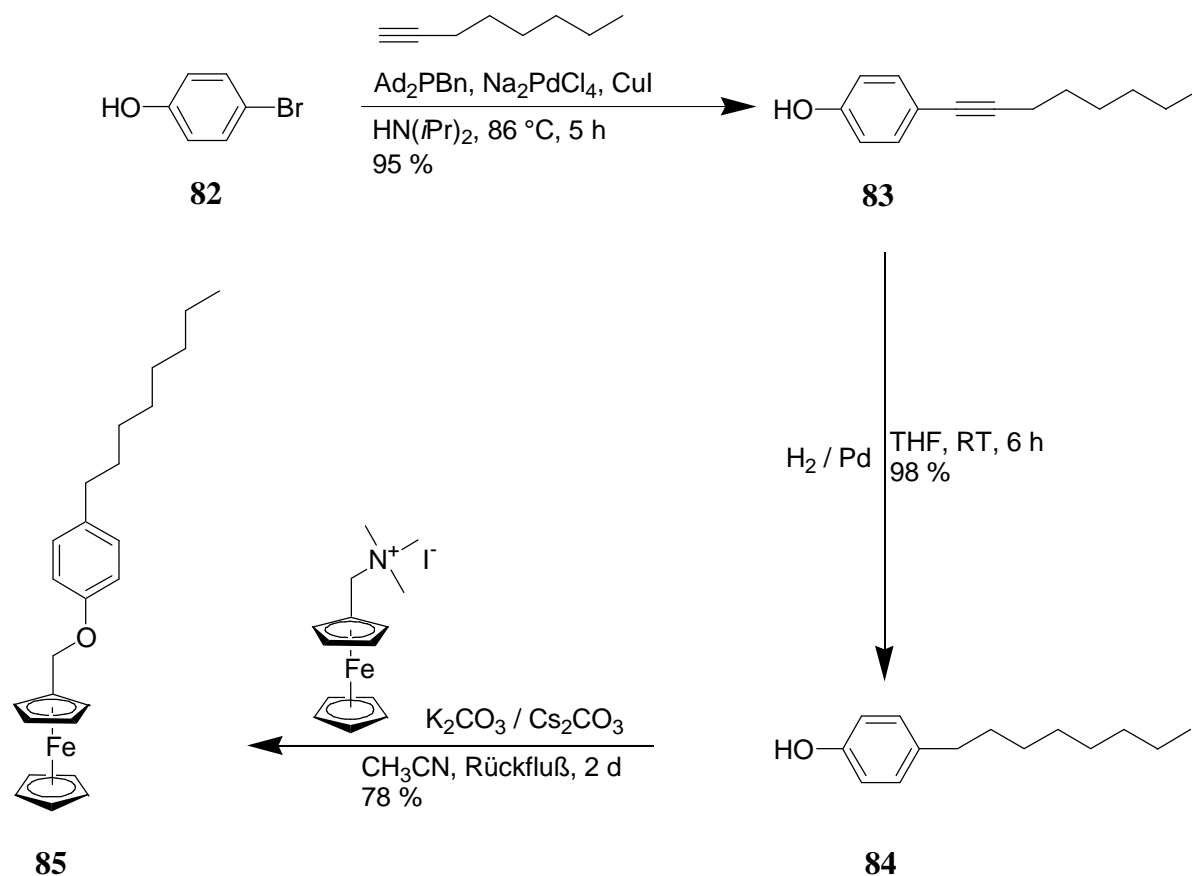


Abbildung 96: Synthese des Ferrocenylmethyl-(*p*-octylphenyl)-ethers **85**.

In der ersten Stufe wurde 4-Bromphenol **82** in einer Sonogashira-Kupplung mit 1-Octin in Diisopropylamin als Lösungsmittel umgesetzt. Zur Reaktion wurde das von Plenio entwickelte hochaktive Sonogashira-Katalysatorsystem ($\text{Na}_2\text{PdCl}_4/\text{CuI}/\text{Ad}_2\text{PBn}$) verwendet.²¹⁰ Nach einer Reaktionszeit von 5 h zeigte eine DC-Reaktionskontrolle, dass das

Edukt **82** quantitativ umgesetzt worden war und sich ein neuer Substanzfleck gebildet hatte. Zur Aufarbeitung wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt, mit Diethylether verdünnt und das ausgefallene Ammoniumsalz abfiltriert. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhielt man das Kupplungsprodukt **83** in einer sehr guten Ausbeute von 95 %.

Die katalytische Hydrierung des Phenols **83** gelang am Palladium-Kontakt bei 5 bar H₂-Druck.²¹¹ Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur in THF als Lösungsmittel durchgeführt. Nach 5 h wurde die Reaktion abgebrochen und der Katalysator abfiltriert. Nach chromatographischer Aufreinigung an Kieselgel mit Cyclohexan/THF (2:1) als Laufmittel erhielt man das 4-Octylphenol **84** in einer sehr guten Ausbeute von 98 %.

Zur Synthese des Ferrocenylmethyl-(*p*-octylphenyl)-ethers **85** wurden *N,N*-Dimethylamino-methylferrocen-Methiodid **79** und 4-Octylphenol **84** in Acetonitril gelöst und mit einer Mischung aus K₂CO₃/Cs₂CO₃ versetzt. Anschließend wurde die Mischung für 2 d unter Rückfluss gerührt. Zur Aufarbeitung wurde der Ansatz zunächst filtriert und die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der Rückstand wurde an Kieselgel mit Cyclohexan/THF (2:1) als Laufmittel getrennt und man erhielt den Ferrocenylmethyl-(*p*-octylphenyl)-ether **85** in einer guten Ausbeute von 78 %.

Die Versuche zur selektiven Iodierung der *ortho*-Position des Ferrocenylmethyl-(*p*-octylphenyl)-ethers **85** wurden analog zu denen der beiden Verbindungen Ferrocenylmethyl-(2-ethylhexyl)-ether **80** und Ferrocenylmethyl-heptyl-ether **81** durchgeführt. Aber auch in diesem Fall wurden lediglich degradierte Produkte erhalten.

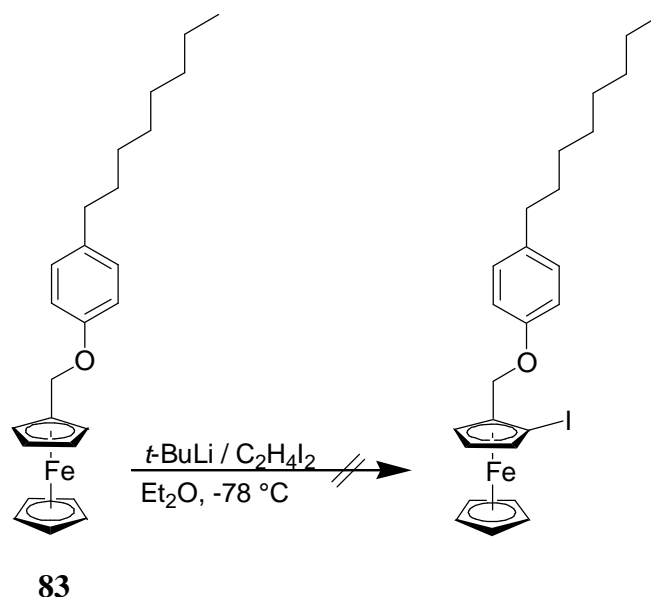


Abbildung 97: Versuch zur *ortho*-Iodierung des Ferrocenylmethyl-(*p*-octylphenyl)-ethers **83**.

Eine selektive Funktionalisierung der beiden *ortho*-Positionen ist für die Synthese eines 1,3-Divinylferrocens von entscheidender Bedeutung. Dies konnte unter Verwendung eines Ferrocenylmethylethers (auch nach mehrfacher Variation der Löslichkeitsgruppe) als *ortho*-dirigierende Gruppe nicht erreicht werden.

3.4.3.3 Versuche zur Synthese eines 1,3-Divinylferrocens unter Verwendung einer Dimethylaminomethyl-Funktion als *ortho*-dirigierende Gruppe

Eine andere bekannte *ortho*-dirigierende Gruppe bei Ferrocenen ist die CH_2NMe_2 -Einheit. Diese wurde von Plenio ebenfalls erfolgreich zur sequenziellen Funktionalisierung der *ortho*-Positionen beim Aufbau 1,3-verbrückter Ferrocenethinylene **16** eingesetzt.¹⁴⁵ In dieser Arbeit ließ sich das 1-Triethylsilylethynyl,2-dimethylaminomethyl,3-iod-ferrocen **88** problemlos in drei Stufen, ausgehend von *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen **78**, darstellen. Da es sich hierbei somit um eine ausgearbeitete Syntheseroute handelt, sollte diese zur Synthese des 1,3-Diethynyl,2-dimethylaminomethyl-ferrocens **90** übernommen werden. **90** ließe sich durch partielle Hydrierung unter Verwendung eines Lindlar-Katalysators in das korrespondierende 1,3-Divinyl,2-dimethylaminomethyl-ferrocen umwandeln. Nach anschließender Quarternisierung des Amins ließe sich durch eine S_N -Reaktion eine Löslichkeitsgruppe einführen und so schließlich ein geeignetes 1,3-Divinyl-ferrocen als Monomer darstellen. Durch das

Einführen der Löslichkeitsgruppe auf der letzten Stufe ließen sich somit möglicherweise die Probleme umgehen, die bei der Synthese ausgehend von einem Ferrocenylmethylether aufgetreten waren.

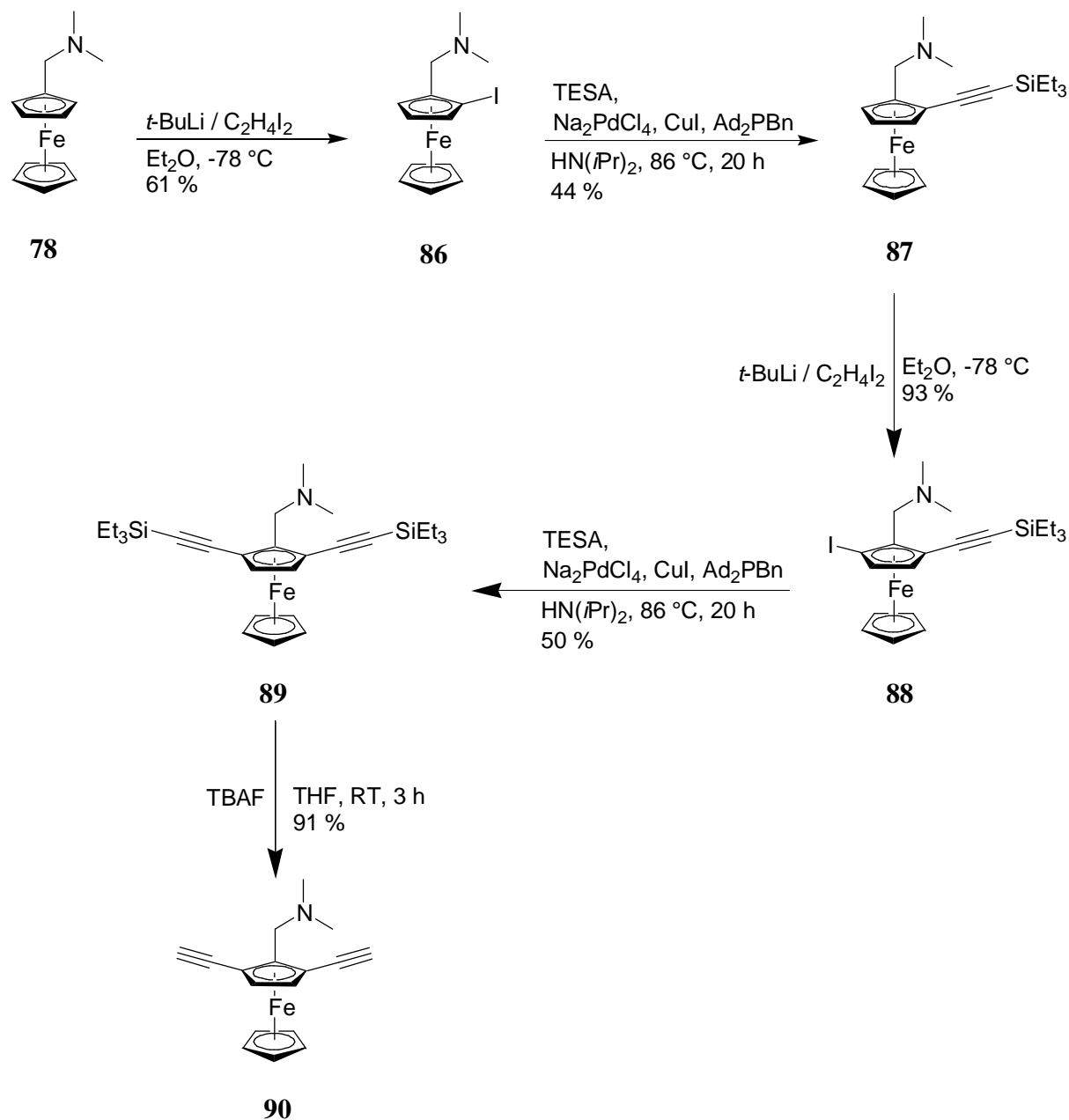


Abbildung 98: Synthese des 1,3-Diethinyl,2-dimethylaminomethyl-ferrocens **90**.

Die Synthese des 1,3-Diethinyl,2-dimethylaminomethyl-ferrocens **90** gelang problemlos ausgehend von *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen **78** in fünf Stufen.

In der ersten Stufe gelang in Anlehnung an die Literatur erfolgreich die Iodierung der *ortho*-Position.¹⁴⁵

Dazu wurde zunächst das *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen **78** in Diethylether gelöst und bei -78 °C mit *t*-BuLi versetzt. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 4 h gerührt. Innerhalb dieser Zeit fiel ein orangenfarbiger Niederschlag aus. Die Suspension wurde erneut auf -78 °C gekühlt und langsam eine Lösung von 1,2-Diodethan in THF zugetropft. Danach wurde der Ansatz innerhalb von 1 h auf Raumtemperatur erwärmt und durch Zugabe einer wässrigen Na₂S₂O₃-Lösung gequenchet. Die organische Phase wurde abgetrennt, über MgSO₄ getrocknet und schließlich die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der Rückstand wurde chromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester (4:1) als Laufmittel getrennt. Dabei erhielt man das Produkt 1-Iod,2-dimethylaminomethyl-ferrocen **86** in einer befriedigenden Ausbeute von 61 %. Dies entspricht der Literatúrausbeute.

Das erhaltene 1-Iod,2-dimethylaminomethyl-ferrocen **86** wurde anschließend in einer Sonogashira-Reaktion mit Triethylsilylacetylen umgesetzt. Dazu wurde das von Plenio entwickelte hochaktive Sonogashira-Katalysatorsystem (Na₂PdCl₄/CuI/Ad₂PBn) eingesetzt.²¹⁰ Zur Synthese wurde die Katalysatormischung in Diisopropylamin suspendiert und nacheinander **86** und Triethylsilylacetylen zugegeben. Der Ansatz wurde auf 86 °C erwärmt und für 20 h bei dieser Temperatur gerührt. Eine DC-Reaktionskontrolle zeigte jedoch, dass der Umsatz nach dieser Zeit noch nicht vollständig war. Daher wurden erneut Triethylsilylacetylen und Katalysatormischung zugegeben. Eine erneute DC-Reaktionskontrolle nach weiteren 20 h zeigte aber keine weitere Veränderung des Umsatzes. Daher wurde die Reaktion abgebrochen. Zur Aufarbeitung wurde der Ansatz mit Diethylether verdünnt und die festen Bestandteile abfiltriert. Der nach Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile erhaltene Rückstand wurde an Kieselgel mit Cyclohexan/THF/Triethylamin (10:10:1) als Laufmittel getrennt. Dabei erhielt man das Produkt 1-Triethylsilylethynyl,2-dimethylaminomethyl-ferrocen **87** in einer befriedigenden Ausbeute von 43 %.

In der Literatur wird für diese Reaktion eine Ausbeute von 92 % angegeben.¹⁴⁵ An dieser Stelle war zunächst unklar, was der Grund für die niedrige erzielte Ausbeute gewesen sein könnte. Denn es war, im Gegensatz zur Literatur, nicht das klassische Sonogashira-Katalysatorsystem ((PPh₃)₂PdCl₂/CuI),²¹² sondern das optimierte hochaktive System (Na₂PdCl₄/CuI/Ad₂PBn) eingesetzt worden. Es war somit erwartet worden, dass dieses bessere (oder zumindest vergleichbare) Ergebnisse liefern würde.

In der dritten Stufe erfolgte die selektive Iodierung der zweiten *ortho*-Position des 1-Triethylsilylethynyl,2-dimethylaminomethyl-ferrocens **87**. Die Synthese wurde dabei nach einer modifizierten Literaturvorschrift durchgeführt.¹⁴⁵

Dazu wurde **87** in Diethylether gelöst und bei -78 °C langsam mit *t*-BuLi versetzt. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur aufgewärmt worden war, wurde sie für weitere 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde sie erneut auf -78 °C gekühlt und langsam eine Lösung von 1,2-Diodethan in THF zugetropft. Danach wurde das Kältebad nicht entfernt und der Ansatz somit sehr langsam über Nacht auf Raumtemperatur aufgewärmt. Die Aufarbeitung erfolgte analog zu der bei der Iodierung der ersten *ortho*-Position. Man erhielt schließlich das Produkt 1-Triethylsilylethynyl,2-dimethylaminomethyl,3-iod-ferrocen **88** in einer sehr guten Ausbeute von 93 %.

In der Literatur wird für diese Stufe eine Ausbeute von 66 % angegeben.¹⁴⁵ Somit konnte durch die Reaktionsführung eines sehr langsamen Aufwärmens auf Raumtemperatur die Ausbeute beträchtlich gesteigert werden.

Die anschließende Sonogashira-Reaktion von 1-Triethylsilylethynyl,2-dimethylaminomethyl,3-iod-ferrocen **88** mit Triethylsilylacetylen zur Synthese des 1,3-Di(triethylsilylethynyl),2-dimethylaminomethyl-ferrocens **89** wurde analog zur Darstellung des 1-Triethylsilylethynyl,2-dimethylaminomethyl-ferrocens **87** durchgeführt. Dabei wurde das Produkt **88** in einer befriedigenden Ausbeute von 50 % erhalten.

Die Tatsache, dass die erzielte Ausbeute ebenfalls in derselben Größenordnung wie die der bei der Synthese des 1-Triethylsilylethynyl,2-dimethylaminomethyl-ferrocens **87** lag, deutet darauf hin, dass die Ursache hierfür das eingesetzte Sonogashira-Katalysatorsystem ($\text{Na}_2\text{PdCl}_4/\text{CuI}/\text{Ad}_2\text{PBn}$)²¹⁰ ist. Hierbei wird, im Unterschied zum klassischen System $((\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2/\text{CuI})$ ²¹², eine nicht durch Phosphin koordinierte Palladium-Quelle eingesetzt. Ferner handelt es sich bei dem verwendeten Phosphin Ad_2PBn um ein sterisch sehr anspruchsvolles Phosphin. Andererseits kann das freie Elektronenpaar des Stickstoffs der Dimethylaminomethyl-Gruppe am Ferrocen durchaus an das Palladium koordinieren. Nach Insertion des Palladiums in die Fc-I Bindung könnte sich durch diese Koordination eine stabile fünfgliedrige Zwischenstufe ausbilden, die somit die Koordination durch Ad_2PBn und daher den Katalysezyklus stören würde.

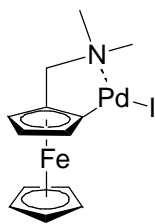


Abbildung 99: Mögliche Koordination von Palladium durch die Dimethylaminomethyl-Gruppe am Ferrocen.

Die Abspaltung der Triethylsilyl-Schutzgruppe des 1,3-Di(triethylsilylethynyl),2-dimethylaminomethyl-ferrocens **89** gelang mit TBAF bei Raumtemperatur in THF als Lösungsmittel. Nach einer Reaktionszeit von 3 h wurde eine wässrige CaCl_2 -Lösung zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der dabei erhaltene Rückstand wurde an Kieselgel mit Cyclohexan/THF/Triethylamin (10:10:1) als Laufmittel chromatographisch gereinigt. Dabei erhielt man das Produkt 1,3-Diethynyl,2-dimethylaminomethyl-ferrocen **90** in einer sehr guten Ausbeute von 91 %.

Schließlich sollte die partielle Hydrierung des 1,3-Diethynyl,2-dimethylaminomethyl-ferrocens **90** zum korrespondierenden 1,3-Divinyl,2-dimethylaminomethyl-ferrocen erfolgen. Die Reaktion wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift durchgeführt.²¹³

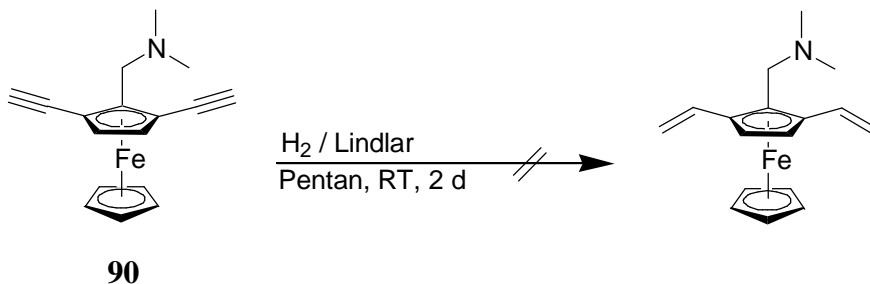


Abbildung 100: Versuch zur Synthese des 1,3-Divinyl,2-dimethylaminomethyl-ferrocens.

Zunächst wurde das 1,3-Diethynyl,2-dimethylaminomethyl-ferrocen **90** in *n*-Pentan gelöst und der Lindlar-Katalysator zugegeben. Nach Anlegen eines H_2 -Drucks von 1.5 bar wurde die Suspension bei Raumtemperatur für 1.5 h gerührt. Eine DC-Reaktionskontrolle wies nach dieser Zeit neben dem Substanzfleck des Eduktes einen weiteren Substanzfleck auf. Aus diesem Grund wurde die Reaktion weitergeführt und nach weiteren 2.5 h eine weitere DC-Reaktionskontrolle durchgeführt. Aber auch diesmal waren noch zwei Substanzflecken

vorhanden. Nach 18 h Reaktionszeit wurde wiederum eine DC-Reaktionskontrolle durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass sich ein weiterer dritter Substanzfleck gebildet hatte. Daher wurde die Reaktion für weitere 20 h gerührt und danach schließlich abgebrochen. Zur Aufarbeitung der Reaktion wurden zunächst die Katalysatorrückstände abfiltriert und anschließend das Lösungsmittel abdestilliert. Eine anschließende NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte anhand der Signale bei 6.50 ppm, 5.36 ppm und 5.02 ppm, dass es zur Bildung eines Vinylens gekommen war. Allerdings war auch das Signal bei 2.75 ppm für die Ethinyl-Gruppe deutlich zu erkennen. Somit war es im Verlauf der Reaktion zu keiner vollständigen Hydrierung der beiden Ethinyl-Funktionen gekommen.

Sowohl eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 5 d sowie eine Erhöhung des H₂-Drucks auf 5 bar führten nicht zur ausschließlichen Bildung des doppelt hydrierten Produktes 1,3-Divinyl-2-dimethylaminomethyl-ferrocen.

Warum es nicht zur ausschließlichen Bildung des Produktes kam, kann nur vermutet werden. Ein wichtiger Hinweis könnten jedoch die Probleme sein, die bei der Verwendung des Sonogashira-Katalysatorsystems (Na₂PdCl₄/CuI/Ad₂PBn)²¹⁰ aufgetreten waren. Es war dabei vermutet worden, dass es durch das freie Elektronenpaar des Stickstoffs zu einer Koordination der Dimethylaminomethyl-Gruppe am Palladium gekommen war. Bei einem Lindlar-Katalysator liegen ebenfalls nicht koordinierte Palladium-Spezies vor. Es ist daher durchaus denkbar, dass es bei der Hydrierung zu einer Koordination des Stickstoffs am Palladium gekommen ist und somit die Hydrierung der benachbarten Ethinyl-Funktionen behindert wurde.

Da es nicht gelang, das 1,3-Diethinyl-ferrocen **90** in Gegenwart der Dimethylaminomethyl-Gruppe durch einen Lindlar-Katalysator partiell zum korrespondierenden 1,3-Divinyl-ferrocen zu hydrieren, sollte die Stufe zur Einführung der Löslichkeitsgruppe vorgezogen werden. Die Synthese sollte analog zur Darstellung des Ferrocenylmethyl-(2-ethylhexyl)-ethers **80** durchgeführt werden.

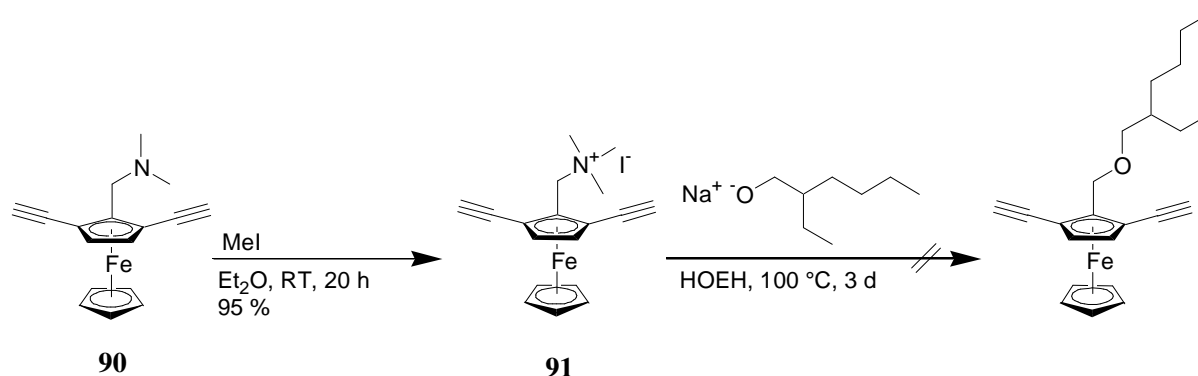


Abbildung 101: Versuch zur Synthese des 1,3-Diethynyl,2-(2-ethylhexyloxymethyl)-ferrocens.

Zunächst wurde die Dimethylaminomethyl-Gruppe des 1,3-Diethynyl,2-dimethylaminomethyl-ferrocens **90** durch Reaktion mit Methyljodid in Diethylether als Lösungsmittel in das Ammoniumsalz **91** überführt. Nach Aufarbeitung der Reaktion ließ sich das 1,3-Diethynyl,2-dimethylaminomethyl-ferrocen-Methiodid **91** in einer sehr guten Ausbeute von 95 % isolieren.

In der nächsten Stufe erfolgte die Umsetzung von **91** mit Natrium-2-ethylhexanoat in 2-Ethylhexanol als Lösungsmittel bei 100 °C. Nach 3 d wurde die Reaktion beendet und der Ansatz aufgearbeitet. Aber im Gegensatz zur Synthese des Ferrocenylmethyl-2-ethylhexylethers **80**, die das gewünschte Produkt in einer guten Ausbeute von 85 % geliefert hatte, konnte das 1,3-Diethynyl,2-(2-ethylhexyloxymethyl)-ferrocen nicht isoliert werden. Stattdessen kam es zur Bildung nicht identifizierbarer Nebenprodukte.

Anscheinend ist es im Verlauf der Reaktion zu unerwünschten Nebenreaktionen der Ethinyl-Gruppen mit dem 2-Ethylhexanoat gekommen. Zum einen ist das Wasserstoffatom in endständigen Alkinen relativ acide. Ethin selbst hat einen pK_a-Wert von ungefähr 25.²¹⁴ So ist es denkbar, dass das 1,3-Diethynyl,2-dimethylaminomethyl-ferrocen-Methiodid **91** durch das 2-Ethylhexanoat bei der recht hohen Reaktionstemperatur von 100 °C zumindest teilweise deprotoniert worden ist. Durch diese Deprotonierung könnte es ferner im Verlauf der Reaktion zu weiteren unerwünschten Reaktionen gekommen sein. Eine andere mögliche Ursache für die Bildung unerwünschter Nebenprodukte ist die Tatsache, dass Alkine nukleophile Additionsreaktionen eingehen können. So reagiert zum Beispiel Ethin mit Alkoxiden in alkoholischer Lösung unter Bildung von Vinylethern.²¹⁴ Diese beiden Umstände

könnten die Ursache dafür gewesen sein, dass das erwünschte Produkt 1,3-Diethinyl,2-(2-ethylhexyloxymethyl)-ferrocen nicht erhalten werden konnte.

Da es bei dem Versuch zur Synthese des 1,3-Diethinyl,2-(2-ethylhexyloxymethyl)-ferrocens - ausgehend von 1,3-Diethinyl,2-dimethylaminomethyl-ferrocen **90** - anscheinend zu Nebenreaktionen an den Ethinyl-Gruppen mit dem 2-Ethylhexanolat gekommen war, sollte in einem weiteren Ansatz die Einführung der Löslichkeitsgruppe auf der Stufe des 1,3-Di(triethylsilylethinyl),2-dimethylaminomethyl-ferrocens **89** erfolgen.

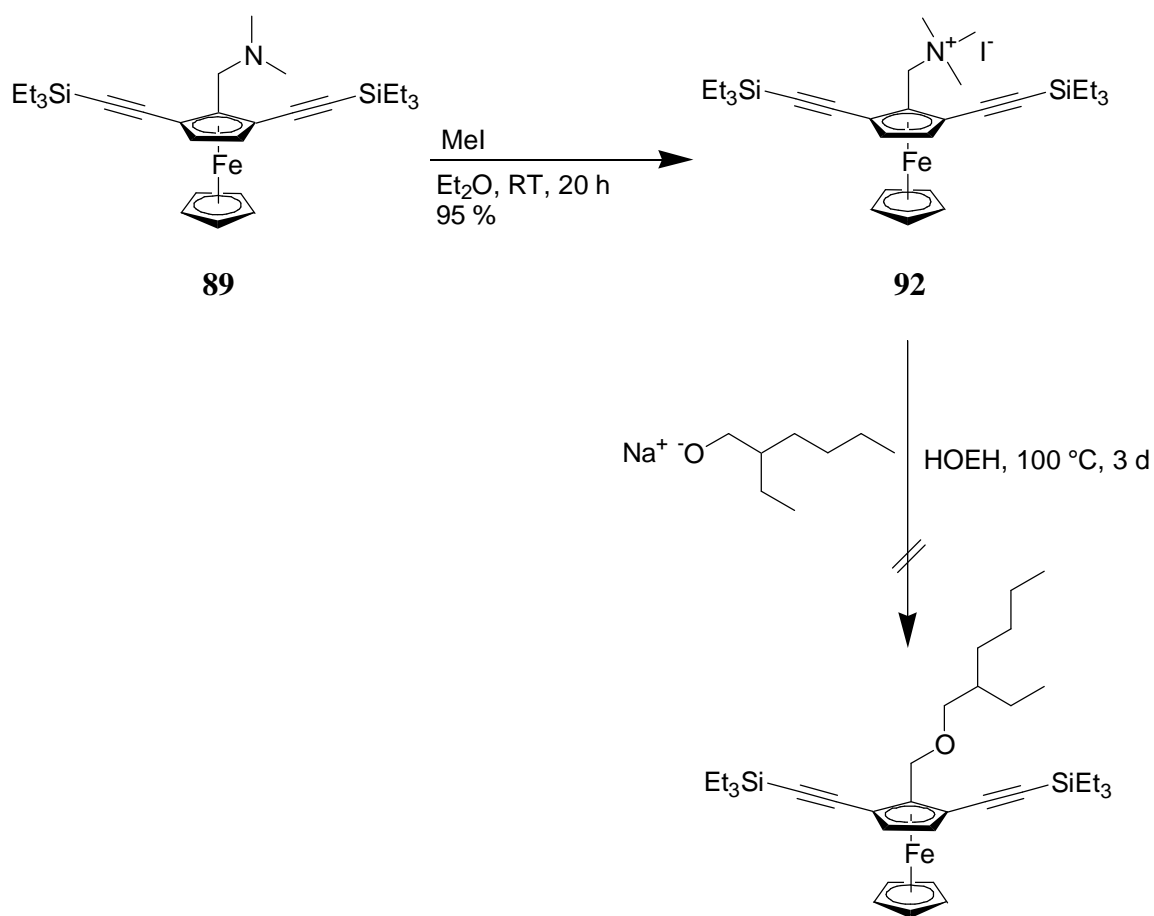


Abbildung 102: Versuch zur Synthese des 1,3-Di(triethylsilylethinyl),2-(2-ethylhexyloxymethyl)-ferrocens.

Die Reaktion, ausgehend von 1,3-Di(triethylsilylethinyl),2-dimethylaminomethyl-ferrocen **89**, wurde analog zu dem Versuch zur Darstellung des 1,3-Diethinyl,2-(2-ethylhexyloxymethyl)-ferrocens durchgeführt.

Zunächst wurde wiederum das entsprechende Ammoniumsalz **92** dargestellt, das in einer zweiten Reaktion mit Natrium-2-ethylhexanolat in 2-Ethylhexanol als Lösungsmittel bei

100 °C umgesetzt wurde. Nach 3 d wurde die Reaktion beendet und der Ansatz aufgearbeitet. Aber auch diesmal kam es lediglich zur Bildung nicht identifizierbarer Nebenprodukte. Anscheinend hatte die Triethylsilyl-Schutzgruppe den angewandten Reaktionsbedingungen nicht standgehalten.

3.4.3.4 Versuche zur Synthese eines 1,3-Divinylferrocens unter Verwendung einer Acetal-Funktion als *ortho*-dirigierende Gruppe

Da die Dimethylaminomethyl-Funktion zu unerwarteten Problemen bei den Versuchen zur Synthese eines 1,3-Divinylferrocens geführt hatte, sollte als nächstes ein Acetal als *ortho*-dirigierende Gruppe verwendet werden. Dieses war bereits bei der Darstellung eines metallorganischen Cymantren-Copolymers erfolgreich von Bunz als *ortho*-dirigierende Gruppe eingesetzt worden.²¹⁵ Bei Verwendung eines 2,2-Dialkyl-propan-1,3-diols bei der Acetalsynthese ließe sich gleichzeitig eine geeignete Löslichkeitsgruppe einführen. Diese Löslichkeitsgruppe würde aus sterischen Gründen von den beiden *ortho*-dirigierenden Sauerstoffen des Acetals wegweisen und sollte daher die essentielle *ortho*-Iodierung nicht negativ beeinflussen. Die weitere Synthesestrategie zur Darstellung eines 1,3-Divinylferrocen-Monomers bestand - analog zur Strategie unter Verwendung einer Dimethylaminomethyl-Funktion als *ortho*-dirigierende Gruppe - darin, dass zunächst durch eine sequenzielle *ortho*-/*ortho*-Funktionalisierung ein 1,3-Diethinylferrocen aufgebaut wird. Dieses sollte anschließend durch partielle Hydrierung mit einem Lindlar-Katalysator zu dem entsprechenden 1,3-Divinylferrocen umgewandelt werden.

Als Ausgangsverbindung zur Synthese eines Ferrocenylacetals ist zunächst die Synthese von Ferrocencarboxyaldehyd **93** erforderlich. Dies ist in Anlehnung an eine Literaturvorschrift ausgehend von Ferrocen **12** im Multigramm-Maßstab möglich.²¹⁶

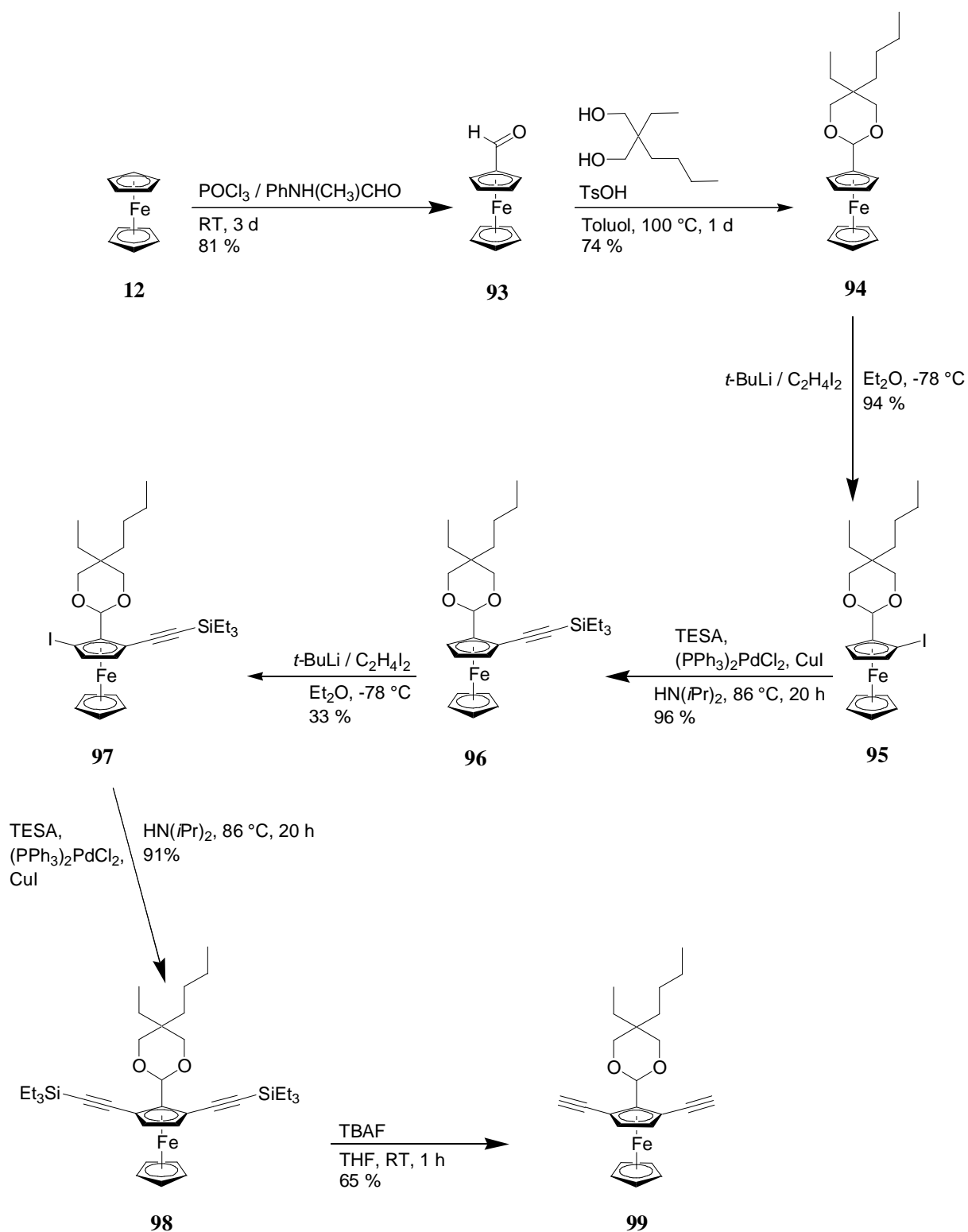


Abbildung 103: Synthese des 5-Butyl-2-(2,5-diethynyl-ferrocenyl)-5-ethyl-[1,3]dioxans **99**.

Zur Synthese von Ferrocencarboxyaldehyd **93** wurde Ferrocen **12** langsam und in kleinen Portionen zu einer Mischung aus *N*-Methylformanilid und Phosphoroxychlorid gegeben. Die Mischung wurde innerhalb einer Reaktionszeit von 3 d bei Raumtemperatur von Zeit zu Zeit

mit einem Glasstab gerührt. Zur Aufarbeitung wurde der Ansatz mit einer wässrigen Natriumacetat-Lösung hydrolysiert und anschließend mit Diethylether extrahiert. Nachdem die organische Fraktion mit Kaliumcarbonat getrocknet worden war, wurde das Lösungsmittel abdestilliert und man erhielt ein dunkelrotes Öl. Zur Aufreinigung des Aldehyds **93** wurde das Rohprodukt mit einer wässrigen Natriummetabisulfit-Lösung umgesetzt, wobei sich ein orangegelber Niederschlag bildete. Dieser wurde abfiltriert und mit einer wässrigen Natriummetabisulfit-Lösung sowie mit Diethylether gewaschen. Nachdem die Verbindung an Luft getrocknet worden war, wurde diese mit einer wässrigen Natriumcarbonat-Lösung hydrolysiert, wobei das Produkt Ferrocencarboxyaldehyd **93** in Form von orangevioletten Kristallen ausfiel. Nach Abfiltrieren und Trocknen des Niederschlags erhielt man das Produkt in einer guten Ausbeute von 81 %.

In der nächsten Stufe erfolgte die Umsetzung des Ferrocencarboxyaldehyds **93** mit 2-Butyl-2-ethyl-propan-1,3-diol zu dem Acetal **94**. Dies gelang unter sauren Reaktionsbedingungen in Toluol als Lösungsmittel bei 100 °C (mit Molsieb zur Wasserabscheidung). Nach 1 d Reaktionszeit wurde der Ansatz aufgearbeitet und man erhielt nach chromatographischer Trennung an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester/Triethylamin (13:1:1) als Laufmittel das Produkt 5-Butyl-2-ferrocenyl-5-ethyl-[1,3]dioxan **94** in einer guten Ausbeute von 74 %.

Die *ortho*-Iodierung des Acetals **94** erfolgte in Anlehnung an die Synthese des 1-Triethylsilylethynyl,2-dimethylaminomethyl,3-iod-ferrocens **88**. Dazu wurde das Acetal **94** zunächst in Diethylether gelöst und bei -78 °C mit *sec.*-BuLi versetzt. Anschließend wurde die Lösung auf -20 °C aufgewärmt und für 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach erneuter Kühlung auf -78 °C wurde eine Lösung von 1,2-Diodethan in THF hinzugegeben. Das Kältebad wurde nicht entfernt und der Ansatz somit sehr langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Schließlich wurde die Reaktion durch Zugabe einer wässrigen Na₂S₂O₃-Lösung gequencht, die organische Phase abgetrennt und über MgSO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile wurde ein braungelbes Öl als Rückstand erhalten. Der Rückstand wurde chromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan/Triethylamin (15:1) als Laufmittel getrennt. Dabei wurde das Produkt 5-Butyl-2-(2-iod-ferrocenyl)-5-ethyl-[1,3]dioxan **95** in einer sehr guten Ausbeute von 94 % erhalten.

In der nächsten Stufe wurde das 5-Butyl-2-(2-iod-ferrocenyl)-5-ethyl-[1,3]dioxan **95** in einer Sonogashira-Reaktion mit Triethylsilylacetylen umgesetzt. Im Gegensatz zur Synthese von

1-Triethylsilylethynyl,2-dimethylaminomethyl-ferrocen **87** wurde diesmal das klassische System $(\text{PPh}_3\text{PdCl}_2/\text{CuI})^{212}$ eingesetzt. Zur Synthese wurde das Edukt **95** zunächst in Diisopropylamin gelöst und nacheinander Triethylsilylacetylen sowie die Katalysator-Mischung zugegeben. Anschließend wurde der Ansatz auf 86 °C erwärmt und für 20 h bei dieser Temperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde der Ansatz verdünnt und das ausgefallene Ammoniumsalz abfiltriert. Der nach Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile erhaltene Rückstand wurde an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester/Triethylamin (25:0.5:1) als Laufmittel getrennt. Man erhielt dabei das gewünschte Produkt **96** in einer sehr guten Ausbeute von 96 %.

Die Iodierung der zweiten *ortho*-Position des Ferrocens **96** wurde analog der Iodierung der ersten *ortho*-Position bei der Synthese des 5-Butyl-2-(2-iod-ferrocenyl)-5-ethyl-[1,3]dioxans **95** durchgeführt. Allerdings wurde diesmal das Produkt **97** lediglich in einer mäßigen Ausbeute von 33 % erhalten. Auch bei mehrfacher Wiederholung der Synthese ließ sich die Ausbeute nicht merklich steigern. Es wurde jedes Mal bei der chromatographischen Aufreinigung neben dem gewünschten Produkt **97** auch eine große Mischfraktion erhalten. Diese bestand nach NMR-spektroskopischer Analyse in erster Linie aus nicht zu identifizierbaren Nebenprodukten. Vermutlich liegt die Ursache hierfür darin, dass die voluminöse Triethylsilyl-Schutzgruppe das Acetal möglicherweise aus der Ebene mit der Cyclopentadienyl-Einheit des Ferrocens herausdreht. Dadurch könnten die ansonsten guten *ortho*-dirigierenden Eigenschaften des Acetals vermindert worden sein.

Als nächstes erfolgte in einer Sonogashira-Reaktion von **97** mit Triethylsilylacetylen die Einführung der zweiten Triethylsilylethynyl-Gruppe. Die Reaktion wurde analog der Darstellung von **96** durchgeführt. Nach Aufarbeitung der Reaktion konnte das Produkt **98** in einer sehr guten Ausbeute von 91 % erhalten werden.

Zum Entfernen der beiden Triethylsilyl-Schutzgruppen wurde **98** in THF gelöst und langsam bei Raumtemperatur mit einer Lösung von TBAF in THF versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 1 h wurde eine DC-Reaktionskontrolle durchgeführt. Dabei war zu erkennen, dass das Edukt quantitativ abreagiert hatte und sich ausschließlich ein neuer Substanzfleck gebildet hatte. Zur Aufarbeitung der Reaktion wurde das Lösungsmittel komplett abdestilliert und es wurde ein schwarzer öliges Rückstand erhalten. Dieser wurde erneut in wenig Dichlormethan gelöst und anschließend auf Kieselgel geträgert. Nach anschließender Chromatographie mit

Cyclohexan/Essigester/Triethylamin (15:0.5:1) erhielt man das 5-Butyl-2-(2,5-diethinyl-ferrocenyl)-5-ethyl-[1,3]dioxan **99** in einer guten Ausbeute von 65 %.

In der letzten Stufe sollte die Darstellung des 5-Butyl-2-(2,5-divinyl-ferrocenyl)-5-ethyl-[1,3]dioxans durch partielle Hydrierung des 5-Butyl-2-(2,5-diethinyl-ferrocenyl)-5-ethyl-[1,3]dioxans **99** erfolgen. Die Reaktion wurde analog zu den vorangegangenen Versuchen zur partiellen Hydrierung des 1,3-Diethinyl-2-dimethylaminomethyl-ferrocens **90** durchgeführt.²¹³

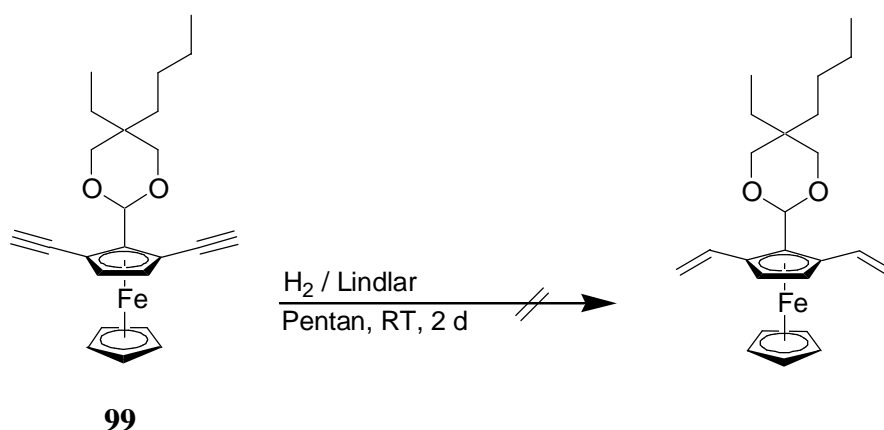


Abbildung 104: Versuch zur Synthese des 5-Butyl-2-(2,5-divinyl-ferrocenyl)-5-ethyl-[1,3]dioxans.

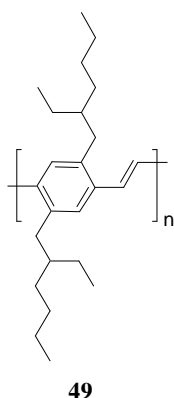
Zur Reaktion wurde zunächst das 5-Butyl-2-(2,5-diethinyl-ferrocenyl)-5-ethyl-[1,3]dioxan **99** in *n*-Pentan gelöst und anschließend der Lindlar-Katalysator zugegeben. Nach Anlegen eines H₂-Drucks von 1.5 bar wurde die Suspension bei Raumtemperatur für 2 d gerührt. Bei einer DC-Reaktionskontrolle nach dieser Zeit waren - wie bei den Syntheseversuchen zur Darstellung des 1,3-Divinyl-2-dimethylaminomethyl-ferrocens - drei dicht beieinander liegende Substanzflecken zu erkennen. Da zur ADMET-Polymerisation als Monomer ein hochreines Divinylen erforderlich ist, wurde der H₂-Druck auf 5 bar erhöht und der Ansatz für weitere 2 d gerührt. Bei einer erneut durchgeführten DC-Reaktionskontrolle waren aber immer noch drei Substanzflecken vorhanden. Diese lagen so dicht beieinander, dass es keine Möglichkeit zur chromatographischen Trennung gab. Aus diesem Grund wurde die Reaktion abgebrochen.

Da es nicht gelang, sauberes 1,3-Divinylferrocen unter Verwendung einer *ortho*-dirigierenden Gruppe darzustellen, ein hochreines Divinylfen aber eine notwendige Voraussetzung zur erfolgreichen ADMET-Polymerisation ist, wurden an dieser Stelle alle diesbezüglichen Versuche eingestellt.

4 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Optimierung des Reaktionsprotokolls der ADMET-Polymerisation, sowie dessen Anwendung zur Synthese konjugierter metallorganischer Homo- und Copolymere. Dabei konnten im Verlauf dieser Arbeit die folgenden Ergebnisse erzielt werden:

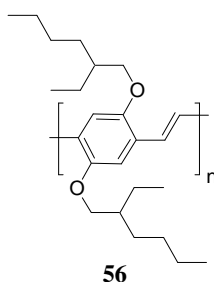
Am Beispiel des Monomers 1,4-Di(2-ethylhexyl)-2,5-divinylbenzol **19** konnte das Reaktionsprotokoll der ADMET-Polymerisation beträchtlich optimiert werden. Es gelang, einen Polymerisationsgrad von bis zu $P_n = 330$ zu erreichen.



In der vorliegenden Arbeit hatten sich die in der Literatur bekannten Katalysatoren IMes-G-II **3** und der von Grela beschriebene Katalysator **8** als besonders geeignet erwiesen. Der neu synthetisierte unsymmetrische Katalysator IMes-*i*Pr-G-II **42** hingegen erwies sich als ungeeignet.

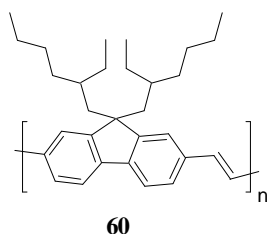
Das durch ADMET-Polymerisation dargestellte Poly[2,5-di(2-ethylhexyl)-*p*-phenylenevinylene] **49** zeichnet sich durch eine hochgradig defektfreie Struktur, sowie sehr gute filmbildende Eigenschaften aus.

Bei der ADMET-Polymerisation des Monomers 1,4-Di(2-ethylhexyloxy)-2,5-divinylbenzol **20** wurde dagegen bei Anwendung des optimierten Reaktionsprotokolls lediglich ein Polymerisationsgrad von maximal $P_n = 11$ erhalten.

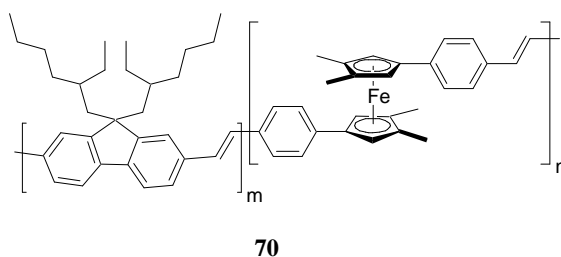


Die Ursache hierfür liegt möglicherweise in der Inhibierung des Katalysators durch Bildung eines durch *O*-Koordination stabilisierten Intermediates. Betrachtet man das Monomer 1,4-Di(2-ethylhexyloxy)-2,5-divinylbenzol **20** als Modellverbindung für andere Monomere, so ist anzunehmen, dass es zur Synthese hochmolekularer konjugierter Polymere durch ADMET-Polymerisation eine notwendige Voraussetzung ist, dass das eingesetzte Monomer über keine funktionellen Gruppen in *ortho*-Position verfügt.

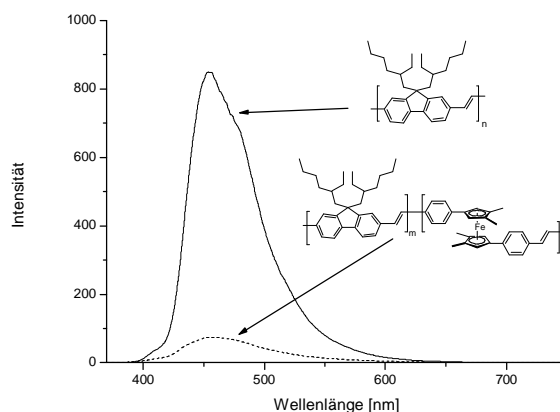
Bei der ADMET-Polymerisation des Monomers 9,9-Di(2-ethylhexyl)-2,7-divinylfluoren **21** konnte durch Anwendung des optimierten Reaktionsprotokolls ein Polymerisationsgrad von bis zu $P_n = 178$ erzielt werden. Der limitierende Faktor des Polymerisationsgrades war die schlechte Löslichkeit des Poly[9,9-di(2-ethylhexyl)-fluorenyl-2,7-vinyl]s **60**. Dies ist anscheinend auf die Bildung von Aggregaten zurückzuführen.



Ferner konnte durch das optimierte Reaktionsprotokoll der ADMET-Polymerisation ein Ferrocen-Fluorenylvinyl-Copolymer dargestellt werden.



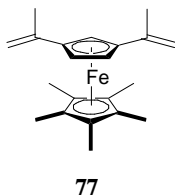
Durch das einpolymerisierte Ferrocen wurde die ursprünglich sehr starke Fluoreszenz des Poly[9,9-di(2-ethylhexyl)-fluorenyl-2,7-vinyl]s **60** erheblich verringert. Die Fluoreszenzintensität des Ferrocen-Fluorenylvinyl-Copolymers **70** erreichte nur etwa 8 % der Fluoreszenzintensität des Homopolymers **60**.



Es gelang nicht die Fluoreszenz des Copolymers **70** durch Oxidation der Ferrocens zu „schalten“. Anscheinend war es neben der Oxidation des Ferrocens auch zu einer Reaktion zwischen den Fluorenylvinyl-Einheiten und den Oxidationsmitteln gekommen.

Weiterhin wurde versucht, das optimierte Reaktionsprotokoll der ADMET-Polymerisation zur Synthese eines 1,3-verbrückten Ferrocen Analogons von PPV zu verwenden. Dazu musste zunächst ein geeignetes 1,3-Divinylferrocen als Monomer dargestellt werden.

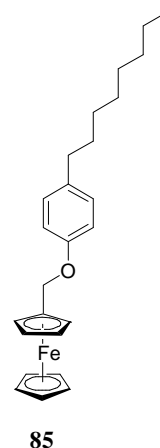
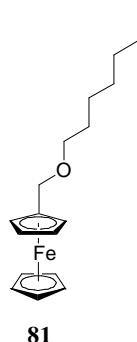
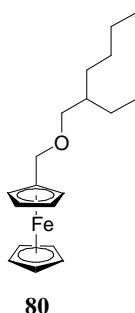
Ausgehend von 2-Isopropenyl-6,6-dimethylfulven **72** und $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{TMEDA})\text{Cl}$ **76** als Cp^*Fe -Transferreagenz gelang die Darstellung von 1,3-Diisopropenyl-1',2',3',4',5'-pentamethylferrocen **77** – einem potentiellen Monomer.



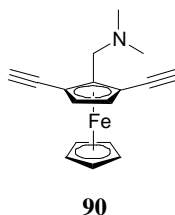
Allerdings gelang es nicht, die Verbindung unter ADMET-Bedingungen zu polymerisieren. Vermutlich lag die Ursache hierfür in dem sterischen Anspruch des Moleküls.

Aus diesem Grund sollte ein sterisch weniger anspruchsvolles 1,3-Divinylferrocen synthetisiert werden. Das Monomer sollte, ausgehend von Ferrocen, unter Verwendung einer *ortho*-dirigierenden Gruppe aufgebaut werden. Diese sollte gleichzeitig als Löslichkeitsgruppe des Moleküls dienen.

Als erstes wurde eine Methylether-Funktion als *ortho*-dirigierende Gruppe eingesetzt. Jedoch gelang es nicht - auch nach mehrfacher Variation der Löslichkeitsgruppe - die *ortho*-Position des Ferrocens selektiv zu funktionalisieren.

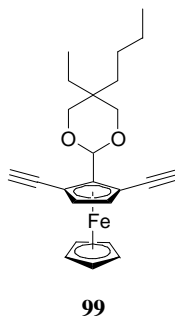


Als nächstes wurde unter Verwendung der Dimethylaminomethyl-Funktion als *ortho*-dirigierende Gruppe das 1,3-Diethinyl,2-dimethylaminomethyl-ferrocen **90** aufgebaut. Dieses sollte durch partielle Hydrierung unter Verwendung eines Lindlar-Katalysators in das korrespondierende 1,3-Divinyl,2-dimethylaminomethyl-ferrocen umgewandelt und in der letzten Stufe die Löslichkeitsgruppe eingeführt werden.



Es konnte jedoch weder die vollständige Umwandlung in das 1,3-Divinyl,2-dimethylaminomethyl-ferrocen noch die Einführung der Löslichkeitsgruppe erreicht werden.

Schließlich wurde die Verwendung eines Acetals als *ortho*-dirigierende Gruppe untersucht. Dabei gelang die Synthese des 5-Butyl-2-(2,5-diethinyl-ferrocenyl)-5-ethyl-[1,3]dioxans **99** ohne Probleme.



Jedoch gelang es auch in diesem Fall nicht, durch partielle Hydrierung unter Verwendung eines Lindlar-Katalysators das korrespondierende 5-Butyl-2-(2,5-divinyl-ferrocenyl)-5-ethyl-[1,3]dioxan zu erhalten.

5 Experimentelles

5.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Oxidations- sowie feuchtigkeitsempfindliche Reaktionen wurden unter Verwendung von Schlenktechnik in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt. Dazu wurden die Apparaturen vor Gebrauch im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und mit Argon begast.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden gereinigt, falls notwendig unter einer Argonatmosphäre getrocknet und vor der Verwendung destilliert: Toluol (Na), THF (K), Diethylether (NaK), DME (NaK), *n*-Hexan (NaK), *n*-Pentan (NaK), Acetonitril (CaH₂), DMF (CaH₂), DMSO (CaH₂), *m*-Xylol (CaH₂), 1,2-Dichlorbenzol (CaH₂), 1,2,4-Trichlorbenzol (CaH₂), 3,4-Dichlorbenzol (CaH₂), 4-Chloranisol (CaH₂), Dichlormethan (P₄O₁₀), Diisopropylamin KOH.

Die eingesetzten Reagenzien wurden entweder kommerziell erworben, waren im Arbeitskreis Prof. Dr. Plenio vorrätig oder wurden nach einer Literaturvorschrift dargestellt.

Die dünnschichtchromatographischen Untersuchungen wurden auf Kieselgel 60 F₂₅₄-Fertigplatten der Firma Merck durchgeführt.

Die säulenchromatographischen Trennungen erfolgten an Kieselgel 60 der Firma Merck (Korngröße 0.063-0.200 mm). Angaben über die verwendeten Elutionsmittel sind in den jeweiligen Abschnitten vermerkt.

Die kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen wurden bei 300 K an den Spektrometern AM-200 (200 MHz im ¹H-Kanal), AC-300 (300 MHz im ¹H-Kanal, 121 MHz im ³¹P-Kanal, 75 MHz im ¹³C-Kanal) und Advance 500 (500 MHz im ¹H-Kanal, 125 MHz im ¹³C-Kanal) der Firma Bruker durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm (δ-Skala) mit Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard angegeben.

Bei der Auswertung wird zuerst die chemische Verschiebung angegeben, dann in Klammern die Multiplizität (s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sept. = Septett, m = Multiplett und br = stark verbreitertes Signal), die Intensität und anschließend die strukturelle Zuordnung.

Die UV/Vis-Messungen wurden in 10 mm Quarzglasküvetten mit einem Specord S10 Dioden-Array-Spektralphotometer der Firma Analytik Jena durchgeführt. Als Strahlungsquellen verfügt das Gerät über eine Wolfram-Halogenlampe und eine Deuteriumlampe.

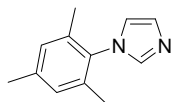
Die Photolumineszenz-Messungen wurden in 10 mm Quarzglasküvetten an einem Cary Eclipse Fluoreszenz-Spektralphotometer der Firma Varian durchgeführt. Als Anregungsquelle verfügt das Gerät über eine gepulste Xenonlampe.

Die GPC-Messungen wurden in THF mit Toluol als internem Standard bei 303 K durchgeführt. Die Flussrate wurde bei konstant 1.0 mL/min. gehalten. Die Detektion erfolgte mit einem Waters 486 UV-Detektor bei 254 nm, sowie einem Waters RI 410 Brechungsindex-Detektor. Bei den Messungen wurde standardmäßig ein Säulensatz der Firma PSS (SDV 1000000, SDV 100000 und SDV 1000) verwendet. Die Kalibrierung erfolgte mit Polystyrolstandards niedriger Polydispersität, die ebenfalls von der Firma PSS bezogen wurden.

5.2 Synthesen

5.2.1 Ligandensynthesen

5.2.1.1 Synthese von 1-Mesityl-imidazol 38



In *m*-Xylol (10 mL) werden Mesitylbromid **32** (4.58 g, 23.0 mmol) und Imidazol **37** (4.80 g, 70.0 mmol) suspendiert. Anschließend werden nacheinander CuI (0.87 g, 4.6 mmol), Phenanthrolin (0.83 g, 4.6 mmol) und CsCO₃ (5.32 g, 2.8 mmol) hinzugegeben und die Suspension auf 125 °C erwärmt. Nachdem der Ansatz für 2 d bei dieser Temperatur gerührt worden ist, wird dieser auf Raumtemperatur abgekühlt, mit Dichlormethan (350 mL) verdünnt und mit Wasser extrahiert (3 x 100 mL). Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und anschließend werden sämtliche flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der Rückstand wird chromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester (1:9) als Laufmittel aufgereinigt. Man erhält das Produkt **38** (0.43 g, 2.3 mmol, 10 %).

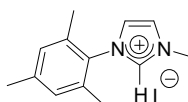
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm]:

δ = 7.35 (s, 1 H, N-CH-N), 7.15 (s, 1 H, N-CH=CH-N), 6.89 (s, 2 H, Aryl-H),
6.81 (s, 1 H, N-CH=CH-N), 2.26 (s, 3 H, Aryl-CH₃), 1.91 (s, 6 H, Aryl-CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm]:

δ = 138.8, 137.5, 135.4, 133.4, 129.5, 128.9, 120.1, 21.0, 17.3.

5.2.1.2 Synthese von 1-Mesityl-3-methyl-imidazolium Iodid (IMes-Me⁺HI) 39



In Toluol (6 mL) wird **38** (0.40 g, 2.15 mmol) gelöst und anschließend Methyljodid (0.54 mL, 1.22 g, 8.60 mmol) zugetropft. Der Ansatz wird auf 100 °C erwärmt und für 18 h bei dieser Temperatur gerührt. Nachdem der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt worden ist, wird

dieser mit Diethylether (30 mL) verdünnt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Man erhält das Produkt **39** (0.64 g, 1.94 mmol, 90 %).

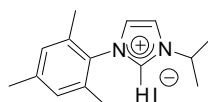
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 9.76$ (s, 1 H, N-CH-N), 8.00 (m, 1 H, N-CH=CH-N), 7.17 (m, 1 H, N-CH=CH-N),
6.91 (s, 2 H, Aryl-H), 4.26 (s, 3 H, N-CH₃), 2.25 (s, 3 H, Aryl-CH₃),
2.00 (s, 6 H, Aryl-CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 141.1, 137.2, 134.2, 130.5, 129.8, 125.2, 123.3, 37.8, 21.1, 17.9$.

5.2.1.3 Synthese von 1-Isopropyl-3-Mesityl-imidazolium Iodid (IMes-*i*Pr⁺HI) **40**



In Toluol (3 mL) wird **38** (186 mg, 1.00 mmol) gelöst und anschließend 2-Iodpropan (0.4 mL, 676 mg, 4.00 mmol) zugetropft. Der Ansatz wird auf 100 °C erwärmt und für 18 h bei dieser Temperatur gerührt. Nachdem der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt worden ist, wird dieser mit Diethylether (30 mL) verdünnt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Anschließend wird dieser chromatographisch an Kieselgel mit Methanol/Chloroform (1:15) als Laufmittel aufgereinigt. Man erhält das Produkt **40** (236 mg, 0.66 mmol, 66 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

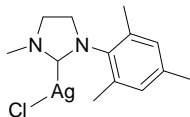
$\delta = 10.01$ (s, 1 H, N-CH-N), 8.00 (s, 1 H, N-CH=CH-N), 7.27 (s, 1 H, N-CH=CH-N),
6.96 (s, 2 H, Aryl-H), 5.47 (sept., 1 H, N-CH(CH₃)₂), 2.30 (s, 3 H, Aryl-CH₃),
2.04 (s, 6 H, Aryl-CH₃), 1.67 (d, 6 H, N-CH(CH₃)₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 141.3, 136.1, 134.2, 130.6, 129.8, 123.8, 121.1, 53.7, 23.3, 21.1, 17.8$.

5.2.2 Komplexsynthesen

5.2.2.1 Synthese von 1-Mesityl-3-methyl-4,5-dihydroimidazol-2-yliden-Silberchlorid (SIMes-MeAgCl) **36**



In Dichlormethan (15 mL) wird **35** (530 mg, 2.23 mmol) gelöst und unter striktem Ausschluss von Licht mit Ag₂O (590 mg, 2.56 mmol) versetzt. Die Suspension wird für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die festen Bestandteile abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Dieses wird auf 0 °C gekühlt und solange *n*-Pentan zugetropft, bis das Produkt vollständig ausgefallen ist. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert. Dabei wird das Produkt **36** (520 mg, 1.52 mmol, 68 %) erhalten.

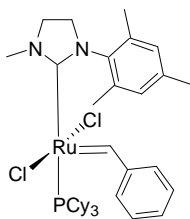
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm]:

δ = 6.82 (s, 2 H, Aryl-H), 3.76 (s, 4 H, N-CH₂-CH₂-N), 3.24 (s, 3 H, N-CH₃),
2.21 (s, 3 H, Aryl-CH₃), 2.10 (s, 6 H, Aryl-CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ [ppm]:

δ = 205.1, 139.0, 136.0, 135.7, 130.1, 51.9, 38.6, 21.5, 18.4.

5.2.2.2 Versuch zur Synthese des Grubbs-II-Katalysators (SIMes-Me-G-II) **23** aus **35**

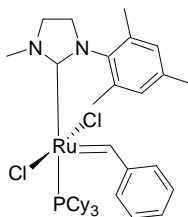


In Toluol (15 mL) wird **35** (238 mg, 1.0 mmol) suspendiert und mit KO^tBu (115 mg, 1.0 mmol) versetzt. Die Suspension wird auf 35 °C erwärmt und für 30 min. bei dieser Temperatur gerührt. Danach wird **1** (411 mg, 0.5 mmol) hinzugegeben und der Ansatz auf 50 °C erwärmt. Nachdem der Ansatz für 18 h bei dieser Temperatur gerührt worden ist, wird dieser auf Raumtemperatur abgekühlt und sämtliche flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der dabei erhaltene Rückstand wird chromatographisch an Kieselgel mit

Cyclohexan/Essigester (10:1) als Laufmittel aufgereinigt. Das dabei erhaltene Produkt (368 mg) wird NMR-spektroskopisch als **1** identifiziert.

Auch bei einem Wechsel des Lösungsmittels (*n*-Hexan, Toluol/THF 2:1) wird **1** zurückgewonnen.

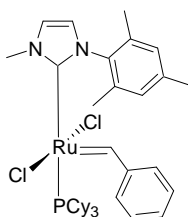
5.2.2.3 Versuch zur Synthese des Grubbs-II-Katalysators (SIMes-Me-G-II) **23** aus **36**



In einer Mischung aus Toluol/THF (1:1, 8 mL) wird **1** (165 mg, 0.2 mmol) gelöst und unter Ausschluss von Licht mit **36** (70 mg, 0.2 mmol) versetzt. Der Ansatz wird auf 70 °C erwärmt und für 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden sämtliche flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand wird chromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester (10:1) als Laufmittel aufgetrennt. Dabei werden nicht zu charakterisierende zersetzte Produkte erhalten.

Auch eine Wiederholung des Experiments bei niedrigeren Temperaturen (30 °C, 50 °C) führt zu keiner Produktbildung.

5.2.2.4 Synthese des Grubbs-II-Katalysators (IMes-Me-G-II) **41**



In THF (4 mL) wird **39** (123 mg, 0.375 mmol) suspendiert und mit KO^tBu (43 mg, 0.375 mmol) versetzt. Die Suspension wird auf 40 °C erwärmt und für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Danach wird **1** (205 mg, 0.250 mmol) hinzugegeben und der Ansatz auf 50 °C erwärmt. Nachdem der Ansatz für 2 h bei dieser Temperatur gerührt worden ist, wird dieser auf Raumtemperatur abgekühlt und sämtliche flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der dabei erhaltene Rückstand wird chromatographisch an Kieselgel mit

Cyclohexan/Essigester (5:2) als Laufmittel aufgetrennt. Dabei wird das Produkt **41** (151 mg, 0.202 mmol, 81 %) erhalten.

Da die Verbindung zur raschen Zersetzung in Lösung neigt, konnte keine saubere Fraktion erhalten werden.

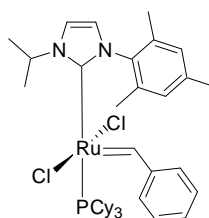
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 19.12$ (s, 1 H, $\text{Ru}=\text{CH-Aryl}$), 7.83 (br, 2 H, Aryl-H), 7.34 (t, 1 H, Aryl-H),
7.19 (s, 1 H, N-CH=CH-N), 7.03 (t, 2 H, Aryl-H), 6.72 (s, 2 H, N-CH=CH-N),
6.24 (br, 2 H, Aryl-H), 4.32 (s, 3 H, N-CH_3), 2.30-0.81 (m, 42 H, Alkyl-H).

$^{31}\text{P-NMR}$ (121 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 34.6$.

5.2.2.5 Synthese des Grubbs-II-Katalysators (IMes-*i*Pr-G-II) **42**



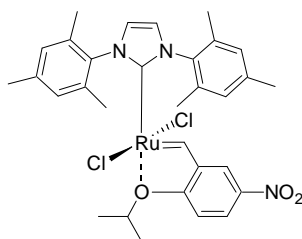
In THF (4 mL) wird **40** (134 mg, 0.375 mmol) suspendiert und mit KO^tBu (43 mg, 0.375 mmol) versetzt. Die Suspension wird auf 40 °C erwärmt und für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Danach wird **1** (205 mg, 0.250 mmol) hinzugegeben und der Ansatz auf 50 °C erwärmt. Nachdem der Ansatz für 2 h bei dieser Temperatur gerührt worden ist, wird dieser auf Raumtemperatur abgekühlt und sämtliche flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der dabei erhaltene Rückstand wird chromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester (5:2) als Laufmittel aufgereinigt. Durch anschließendes Waschen mit *n*-Pentan erhält man das Produkt **42** (145 mg, 0.188 mmol, 75 %) als ein gut handhabbares feines Pulver.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 19.16$ (s, 1 H, $\text{Ru}=\text{CH-Aryl}$), 7.82 (br, 2 H, Aryl-H), 7.32 (t, 1 H, Aryl-H),
7.17 (s, 1 H, N-CH=CH-N), 7.05 (t, 2 H, Aryl-H), 6.77 (s, 2 H, N-CH=CH-N),
6.22 (br, 2 H, Aryl-H), 5.32 (sept., 1 H, $\text{N-CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.33-0.83 (m, 48 H, Alkyl-H).

$^{31}\text{P-NMR}$ (121 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

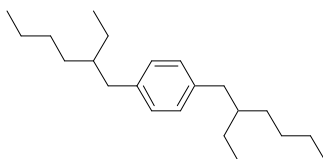
$\delta = 35.9$.

5.2.2.6 Versuch zur Synthese des Grela-Katalysators (IMes-Gr) 22

In Dichlormethan (20 mL) wird **2** (260 mg, 0.31 mmol) gelöst und mit einer Lösung von **31** (64 mg, 0.31 mmol) in Dichlormethan (5 mL) versetzt. Nach Zugabe von CuCl (31 mg, 0.31 mmol) wird der Ansatz auf 40 °C erwärmt und für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Nachdem der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt worden ist, werden sämtliche flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der dabei erhaltene Rückstand wird chromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester (5:2) als Laufmittel aufgetrennt. Dabei werden nicht zu charakterisierende zersetzte Produkte erhalten.

5.2.3 Monomersynthesen

5.2.3.1 Synthese von 1,4-Di(2-ethylhexyl)benzol **44**



In Diethylether (100 mL) werden Magnesiumspäne (15.200 g, 625.00 mmol) vorgelegt und langsam unter leichtem Sieden eine Lösung von 2-Ethylhexylbromid (107 mL, 115.880 g, 600.00 mmol) in Diethylether (1.1 L) zugetropft. Nach Beenden des Zutropfens wird der Ansatz noch für 1 h weiter refluxiert, bevor dieser auf Raumtemperatur abgekühlt wird.

In einem zweiten Kolben werden in Diethylether (200 mL) 1,4-Dichlorbenzol **43** (36.800 g, 250.00 mmol) und (DPPP)NiCl₂ (0.5 mol%, 0.677 g, 1.25 mmol) vorgelegt und unter Rühren bei 0 °C die 2-Ethylhexylmagnesiumbromid-Lösung zugetropft. Danach wird die Lösung erwärmt und für 3 d unter Rückfluss gerührt. Nachdem der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird dieser vorsichtig in ein 2 N HCl/Eis-Gemisch (400 mL) gegeben. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und anschließend die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der erhaltene Rückstand wird durch anschließende Vakuumdestillation aufgetrennt. Dabei wird das Produkt **44** (Sdp. 125 °C / 0.22 mbar, 68.718 g, 227.14 mmol, 91 %) erhalten.

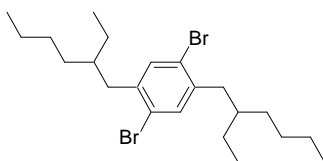
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm]:

δ = 7.03 (s, 4 H, Aryl-H), 2.48 (d, 4 H, Aryl-CH₂-), 1.55-1.24 (m, 18 H, Alkyl-H),
0.93-0.83 (m, 12 H, -CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm]:

δ = 138.9, 129.2, 41.4, 39.8, 32.4, 28.9, 25.5, 23.1, 14.1, 10.8.

5.2.3.2 Synthese von 1,4-Dibrom-2,5-di(2-ethylhexyl)benzol **45**



Iod (0.19 g, 0.72 mmol) wird in **44** (24.50 g, 77.55 mmol) gelöst. Nachdem die Lösung auf 0 °C gekühlt worden ist, wird bei dieser Temperatur unter Rühren und unter Ausschluss von Licht Brom (8.14 mL, 25.37 g, 158.78 mmol) zugetropft. Nachdem der Ansatz für 1 d bei Raumtemperatur nachgerührt worden ist, wird eine 20 %ige wässrige KOH-Lösung (50 mL) zugetropft und der Ansatz bis zur Entfärbung gerührt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und anschließend die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der erhaltene Rückstand wird über Kieselgel mit Cyclohexan als Laufmittel filtriert, wobei das Produkt **45** (33.18 g, 72.12 mmol, 93 %) erhalten wird.

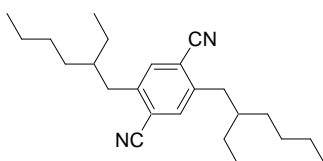
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm]:

δ = 7.33 (s, 2 H, Aryl-H), 2.59 (d, 4 H, Aryl-CH₂-), 1.69-1.25 (m, 18 H, Alkyl-H),
0.95-0.85 (m, 12 H, -CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm]:

δ = 140.4, 134.9, 123.3, 39.9, 38.6, 32.3, 28.6, 25.5, 23.1, 14.1, 10.7.

5.2.3.3 Synthese von 2,5-Di(2-ethylhexyl)terephthalnitril **46**



In DMF (100 mL) werden **45** (10.6 g, 23.0 mmol) und CuCN (6.3 g, 70.0 mmol) suspendiert und für 2 d unter Rückfluss gerührt. Nachdem der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird dieser unter Rühren in eine 15 %ige wässrige NH₃-Lösung (500 mL) getropft. Anschließend wird der Ansatz mit Dichlormethan (3 x 250 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und anschließend die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der erhaltene Rückstand wird chromatographisch an Kieselgel mit

Cyclohexan/Essigester (15:1) als Laufmittel aufgereinigt. Dabei wird das Produkt **46** (7.2 g, 20.5 mmol, 89 %) erhalten.

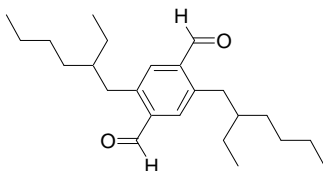
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 7.51$ (s, 2 H, Aryl-H), 2.76 (d, 4 H, Aryl-CH₂-), 1.69-1.24 (m, 18 H, Alkyl-H), 0.93-0.87 (m, 12 H, -CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 144.0, 134.2, 116.9, 116.8, 40.7, 38.3, 32.2, 28.6, 25.4, 22.9, 14.0, 10.6$.

5.2.3.4 Synthese von 2,5-Di(2-ethylhexyl)benzol-1,4-dicarbaldehyd **47** aus **45**



In Diethylether (125 mL) wird **45** (4.60 g, 10.0 mmol) gelöst und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend wird *t*-BuLi (15.00 mL, 22.0 mmol, 1.5 M) zugetropft und die Lösung für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Danach wird DMF (1.93 mL, 1.83 g, 25.0 mmol) zugetropft und die Lösung für weitere 30 min. gerührt. Zu der Lösung wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ erneut *t*-BuLi (30.00 mL, 44.0 mmol, 1.5 M) getropft und die Lösung für 1 h weiter gerührt. Danach erfolgt die zweite Zugabe von DMF (3.86 mL, 3.60 g, 50.0 mmol) und der Ansatz wird schließlich langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Als nächstes wird der Ansatz langsam in ein 2 N HCl/Eis-Gemisch (150 mL) getropft. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und anschließend die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der erhaltene Rückstand wird chromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester (40:1) als Laufmittel aufgereinigt. Dabei wird das Produkt **47** (1.97 g, 5.5 mmol, 55 %) erhalten.

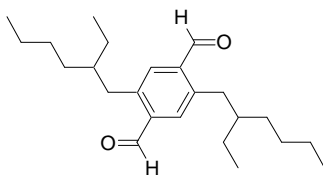
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 10.38$ (s, 2 H, Aryl-CHO), 7.71 (s, 2 H, Aryl-H), 2.98 (d, 4 H, Aryl-CH₂-), 1.57-1.21 (m, 18 H, Alkyl-H), 0.95-0.88 (m, 12 H, -CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

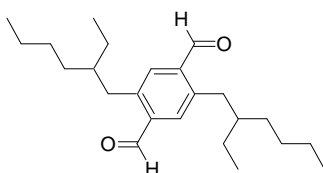
$\delta = 191.6, 142.5, 136.9, 133.5, 42.1, 35.9, 32.2, 28.7, 25.5, 22.9, 13.0, 10.7$.

5.2.3.5 Synthese von 2,5-Di(2-ethylhexyl)benzol-1,4-dicarbaldehyd **47** aus **46**



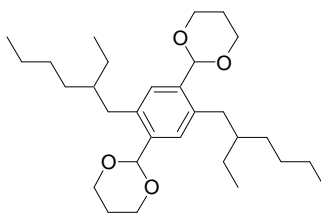
In Toluol (40 mL) wird **46** (5.52 g, 15.66 mmol) gelöst und langsam bei 0 °C mit DIBAH (35 mL, 35.00 mmol, 1 M) versetzt. Nachdem die Lösung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt worden ist, wird diese auf 65 °C erwärmt und für weitere 18 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und vorsichtig in ein 2 N HCl/Methanol-Gemisch (150 mL, 4:6) getropft. Danach wird der Ansatz mit Diethylether (3 x 250 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und anschließend die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der erhaltene Rückstand wird chromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester (20:1) als Laufmittel aufgereinigt. Dabei wird das Produkt **47** (5.40 g) erhalten, das jedoch noch Spuren von Dinitril und Monoaldehyd enthält.

5.2.3.6 Synthese von 2,5-Di(2-ethylhexyl)benzol-1,4-dicarbaldehyd **47** aus **48**



In THF (100 mL) wird **48** (9.23 g, 19.44 mmol) gelöst und unter starkem Rühren 2 N HCl (100 mL) zugetropft. Die Emulsion wird für 3 d bei Raumtemperatur weiter gerührt, bevor die Phasen getrennt werden. Die wässrige Phase wird mit Diethylether (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und anschließend die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der erhaltene Rückstand wird chromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester (40:1) als Laufmittel aufgereinigt. Dabei wird das Produkt **47** (4.94 g, 13.80 mmol, 71 %) erhalten.

5.2.3.7 Synthese von 2,5-Di(2-ethylhexyl)benzol-1,4-dicarbaldehyd-(1,3-propandiol)acetal **48**



In Dichlormethan (60 mL) wird **47** (7.70 g, 21.60 mmol) gelöst und nacheinander werden 1,3-Propandiol (6.26 mL, 6.60 g, 86.60 mmol), *ortho*-Ameisensäuretriethylester (7.20 mL, 6.40 g, 43.30 mmol) und Zirkontetrachlorid (4 mol%, 0.20 g, 0.87 mmol) zugegeben. Nachdem die Lösung für 18 h bei Raumtemperatur gerührt worden ist, wird eine 10 %ige wässrige NaHCO₃-Lösung (300 mL) zugetropft und für 20 min. weiter gerührt. Anschließend werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 x 75 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und anschließend die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der erhaltene Rückstand wird chromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester/Triethylamin (20:2:0.5) als Laufmittel aufgereinigt. Dabei wird das Produkt **48** (9.23 g, 19.44 mmol, 90 %) erhalten.

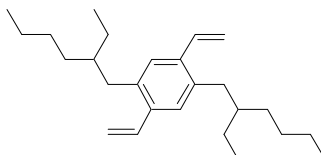
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm]:

δ = 7.36 (s, 2 H, Aryl-H), 5.60 (s, 2 H, Acetal-CH-), 4.21 (m, 4 H, Acetal-CH₂-),
3.93 (m, 4 H, Acetal-CH₂-), 2.56 (m, 4 H, Aryl-CH₂-), 2.22 (m, 4 H, Acetal-CH₂-),
1.60-1.25 (m, 18 H, Alkyl-H), 0.94-0.90 (m, 12 H, -CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm]:

δ = 136.6, 136.5, 128.1, 99.8, 67.5, 40.7, 36.3, 32.5, 28.8, 25.8, 25.5, 23.1, 14.1, 10.9.

5.2.3.8 Synthese von 1,4-Di(2-ethylhexyl)-2,5-divinylbenzol **19**



In THF (120 mL) wird Methyltriphenylphosphoniumiodid (8.60 g, 21.25 mmol) suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Nach Zugabe von *n*-BuLi (8.5 mL, 21.25 mmol, 2.5 M) wird die Lösung für weitere 10 min. bei dieser Temperatur gerührt. Danach tropft man eine Lösung

von **47** (2.54 g, 7.10 mmol) in THF (70 mL) hinzu, erwärmt auf Raumtemperatur und rührt den Ansatz für 1 d bei dieser Temperatur. Anschließend wird die Lösung in Wasser (250 mL) gegossen, für 10 min. gerührt und schließlich mit Diethylether (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und danach die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der dabei erhaltene Rückstand wird chromatographisch an Kieselgel mit *n*-Pentan als Laufmittel aufgereinigt. Man erhält das Produkt **19** (1.73 g, 4.89 mmol, 69 %).

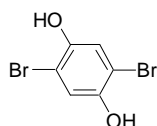
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 7.21$ (s, 2 H, Aryl-H), 6.95 (dd, 2 H, Vinyl-H), 5.60 (dd, 2 H, Vinyl-H), 5.22 (dd, 2 H, Vinyl-H), 2.55 (d, 4 H, Aryl-CH₂-), 1.56-1.23 (m, 18 H, Alkyl-H), 0.96-0.84 (m, 12 H, -CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 136.8, 135.7, 134.8, 127.7, 114.4, 40.3, 37.3, 32.4, 28.7, 25.6, 23.1, 14.1, 10.8$.

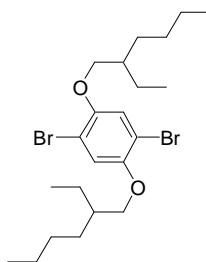
5.2.3.9 Synthese von 2,5-Dibromhydrochinon **51**



In Eisessig (100 mL) wird Hydrochinon **50** (11.0 g, 100 mmol) gelöst und unter Rühren bei 0 °C eine Lösung von Brom (10.3 mL, 31.9 g, 200 mmol) in Eisessig (20 mL) zugetropft. Die Lösung wird bei dieser Temperatur für 18 h weiter gerührt. Dabei fällt ein Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wird. Dabei wird das analysenreine Produkt **51** (13.4 g, 50 mmol, 50 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 7.62$ (s, 2 H, Aryl-H), 6.88 (s, 2 H, -OH).

5.2.3.10 Synthese von 1,4-Dibrom-2,5-di(2-ethylhexyloxy)benzol **52**

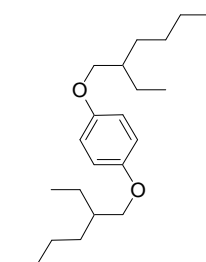
In DMSO (120 mL) wird fein pulverisiertes KOH (24.0 g, 428 mmol) suspendiert und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend erfolgt die Zugabe von **51** (13.4 g, 50 mmol) und 2-Ethylhexylbromid (35 mL, 38.0 g, 197 mmol). Nachdem der Ansatz für 18 h bei Raumtemperatur gerührt worden ist, wird dieser in Eiswasser (300 mL) gegossen und mit Diethylether (3 x 200 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und danach die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der dabei erhaltene Rückstand wird chromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan als Laufmittel aufgereinigt. Man erhält das Produkt **52** (19.7 g, 40 mmol, 80 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 7.00$ (s, 2 H, Aryl-H), 3.72 (d, 4 H, -O-CH₂-), 1.65 - 1.20 (m, 18 H, Alkyl-H),
 0.87 - 0.79 (m, 12 H, -CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 150.3, 118.2, 111.2, 72.5, 39.6, 30.6, 29.2, 24.0, 23.2, 14.2, 11.3$.

5.2.3.11 Synthese von 1,4-Di(2-ethylhexyloxy)benzol **55**

In DMSO (120 mL) wird fein pulverisiertes KOH (24.0 g, 428.0 mol) suspendiert und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend erfolgt die Zugabe von Hydrochinon **50** (5.5 g, 50.0 mmol) und 2-Ethylhexylbromid (35 mL, 38.0 g, 197.0 mmol). Nachdem der Ansatz für 18 h bei Raumtemperatur gerührt worden ist, wird dieser in Eiswasser (300 mL) gegossen und mit Diethylether (3 x 200 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über

MgSO₄ getrocknet und danach die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der dabei erhaltene Rückstand wird chromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan als Laufmittel aufgereinigt. Man erhält das Produkt **55** (14.9 g, 44.5 mmol, 89 %).

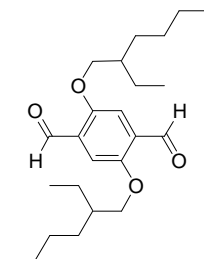
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm]:

δ = 6.88 (s, 4 H, Aryl-H), 3.84 (d, 4 H, -O-CH₂-), 1.77-1.34 (m, 18 H, Alkyl-H),
1.00-0.91 (m, 12 H, -CH₃).

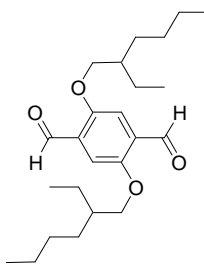
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm]:

δ = 153.6, 115.5, 71.3, 39.6, 30.7, 29.3, 24.0, 23.2, 14.2, 11.3.

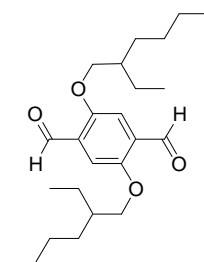
5.2.3.12 Synthese von 2,5-Di(2-ethylhexyloxy)benzol-1,4-dicarbaldehyd **53** aus **52**



In THF (150 mL) wird **52** (4.6 g, 9.30 mmol) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Anschließend wird langsam *t*-BuLi (25.5 mL, 38.25 mmol, 1.5 M) zugetropft und die Lösung für 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Danach erfolgt die Zugabe von DMF (5.2 mL, 4.9 g, 66.30 mmol) und der Ansatz wird langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Als nächstes wird der Ansatz langsam in ein 2 N HCl/Eis-Gemisch (300 mL) getropft. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 200 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und anschließend die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. An dieser Stelle wurde auf die weitere Aufarbeitung verzichtet und das Rohprodukt (3.3 g) direkt in das Diacetal **54** umgewandelt.

5.2.3.13 Synthese von 2,5-Di(2-ethylhexyloxy)benzol-1,4-dicarbaldehyd **53** aus **55**

In *n*-Hexan (120 mL) wird **55** (10.0 g, 29.9 mmol) gelöst und nacheinander TMEDA (13.5 mL, 10.4 g, 90.0 mmol) und *n*-BuLi (36.0 mL, 90.0 mmol, 2.5 M) bei 0 °C zugegeben. Danach wird die Lösung auf 40 °C erwärmt und für 4 d bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung auf -78 °C gekühlt, DMF (8.2 mL, 7.7 g, 106.0 mmol) hinzugegeben und die Lösung langsam über Nacht auf Raumtemperatur aufgewärmt. Als nächstes wird der Ansatz langsam in ein 2 N HCl/Eis-Gemisch (500 mL) getropft. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 300 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und anschließend die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. An dieser Stelle wurde auf die weitere Aufarbeitung verzichtet und das Rohprodukt (10.8 g) direkt in das Diacetal **54** umgewandelt.

5.2.3.14 Synthese von 2,5-Di(2-ethylhexyloxy)benzol-1,4-dicarbaldehyd **53** aus **54**

In THF (150 mL) wird **54** (17.2 g, 34.0 mmol) gelöst und unter starkem Rühren 2 N HCl (150 mL) zugetropft. Die Emulsion wird für 3 d bei Raumtemperatur weiter gerührt, bevor die Phasen getrennt werden. Die wässrige Phase wird mit Diethylether (3 x 150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und anschließend die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der erhaltene Rückstand wird chromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester (20:1) als Laufmittel aufgereinigt. Dabei wird das Produkt **53** (8.3 g, 21.4 mmol, 63 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

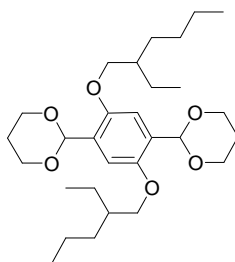
$\delta = 10.53$ (s, 2 H, Aryl- CHO), 7.45 (s, 2 H, Aryl- H), 3.98 (d, 4 H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$),

1.78 - 1.31 (m, 18 H, Alkyl- H), 0.96 - 0.89 (m, 12 H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 189.4, 155.5, 129.4, 111.6, 71.6, 39.5, 30.6, 29.1, 24.0, 23.0, 14.1, 11.2$.

5.2.3.15 Synthese von 2,5-Di(2-ethylhexyloxy)benzol-1,4-dicarbaldehyd-(1,3-propandiol)acetal **54**



In Dichlormethan (120 mL) wird **53** (14.60 g, 37.4 mmol) gelöst und nacheinander werden 1,3-Propandiol (10.9 mL, 11.40 g, 149.6 mmol), *ortho*-Ameisensäuretriethylester (12.6 mL, 11.12 g, 74.8 mmol) und Zirkontetrachlorid (4 mol%, 0.35 g, 1.5 mmol) zugegeben. Nachdem die Lösung für 18 h bei Raumtemperatur gerührt worden ist, wird eine 10 %ige wässrige NaHCO_3 -Lösung (300 mL) zugetropft und für 20 min. weiter gerührt. Anschließend werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und anschließend die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der erhaltene Rückstand wird chromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester/Triethylamin (20:2:0.5) als Laufmittel aufgereinigt. Dabei wird das Produkt **54** (17.20 g, 34.0 mmol, 91 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 7.12$ (s, 2 H, Aryl- H), 5.81 (s, 2 H, Acetal- CH -), 4.23 (m, 4 H, Acetal- CH_2 -),

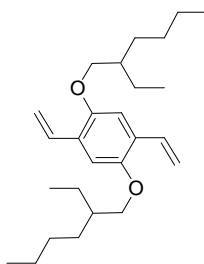
3.96 (m, 4 H, Acetal- CH_2 -), 3.88 (d, 4 H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$), 2.23 (m, 4 H, Acetal- CH_2 -),

1.71 - 1.32 (m, 18 H, Alkyl- H), 0.95 - 0.89 (m, 12 H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 150.7, 128.6, 111.1, 97.6, 71.4, 68.0, 40.1, 31.2, 29.5, 27.3, 24.6, 23.5, 14.5, 11.3$.

5.2.3.16 Synthese von 1,4-Di(2-ethylhexyloxy)-2,5-divinylbenzol **20**



In THF (100 mL) wird Methyltriphenylphosphoniumiodid (7.15 g, 17.7 mmol) suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Nach Zugabe von *n*-BuLi (7.1 mL, 17.7 mmol, 2.5 M) wird die Lösung für weitere 10 min. bei dieser Temperatur gerührt. Danach tropft man eine Lösung von **53** (2.28 g, 5.9 mmol) in THF (60 mL) hinzu, erwärmt auf Raumtemperatur und rührt den Ansatz für 1 d bei dieser Temperatur. Anschließend wird die Lösung in Wasser (250 mL) gegossen, für 10 min. gerührt und schließlich mit Diethylether (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und danach die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der dabei erhaltene Rückstand wird chromatographisch an Kieselgel mit *n*-Pentan/Diethylether (40:1) als Laufmittel aufgereinigt. Man erhält das Produkt **20** (1.59 g, 4.1 mmol, 70 %).

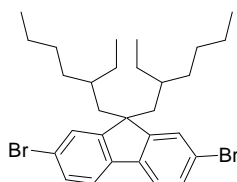
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm]:

δ = 7.05 (dd, 2 H, Vinyl-H), 6.99 (s, 2 H, Aryl-H), 5.72 (dd, 2 H, Vinyl-H),
5.24 (dd, 2 H, Vinyl-H), 3.85 (d, 4 H, -O-CH₂-), 1.76-1.31 (m, 18 H, Alkyl-H),
0.96-0.88 (m, 12 H, -CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm]:

δ = 150.7, 131.6, 127.1, 113.8, 110.1, 71.5, 39.7, 30.7, 29.2, 24.1, 23.1, 14.1, 11.2.

5.2.3.17 Synthese von 2,7-Dibrom-9,9-di(2-ethylhexyl)fluoren **58**



In DMSO (55 mL) werden 2,7-Dibromfluoren **57** (11.02 g, 34.02 mmol), 2-Ethylhexylbromid (15.77 g, 81.64 mmol) und Triethylbenzylammoniumbromid (0.46 g, 1.70 mmol) gelöst und anschließend 50 %ige wässrige Natronlauge (15 mL) hinzugegeben. Nachdem die Lösung für

18 h bei Raumtemperatur gerührt worden ist, wird diese in ein 2 N HCl/Eis-Gemisch (300 mL) getropft. Anschließend wird mit Diethylether (3 x 200 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und danach die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der erhaltene Rückstand wird über Kieselgel mit Cyclohexan als Laufmittel filtriert, wobei das Produkt **58** (16.62 g, 30.30 mmol, 88 %) erhalten wird.

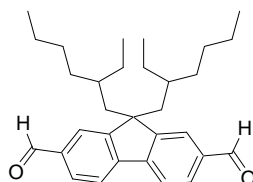
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm]:

δ = 7.47 (m, 6 H, Aryl-H), 1.92 (d, 4 H, Aryl-CH₂-), 0.91-0.41 (m, 30 H, Alkyl-H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm]:

δ = 152.4, 139.2, 130.1, 127.4, 120.9, 55.4, 44.3, 34.7, 33.6, 28.1, 27.1, 22.7, 14.0, 10.3.

5.2.3.18 Synthese von 9,9-Di(2-ethylhexyl)fluoren-2,7-dicarbaldehyd **59**



In Diethylether (250 mL) wird **58** (16.62 g, 30.3 mmol) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Anschließend wird bei dieser Temperatur langsam *n*-BuLi (28.0 mL, 70.0 mmol, 2.5 M) zugetropft. Danach wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und für 2 h nachgerührt. Der Ansatz wird erneut auf -78 °C gekühlt und eine Lösung von DMF (5.6 mL, 5.26 g, 72.0 mmol) in Diethylether (15 mL) zugetropft. Nachdem der Ansatz erneut auf Raumtemperatur erwärmt worden ist, wird dieser für weitere 18 h nachgerührt. Danach wird die Lösung in ein 2 N HCl/Eis-Gemisch (100 mL) getropft und anschließend die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit Diethylether (3 x 150 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und danach die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der erhaltene Rückstand wird chromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester (10:1) als Laufmittel aufgereinigt. Dabei wird das Produkt **59** (6.58 g, 14.7 mmol, 49 %) erhalten.

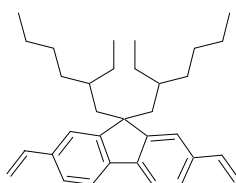
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 10.10$ (s, 2 H, Aryl-CHO), 7.94 (m, 6 H, Aryl-H), 2.09 (d, 4 H, Aryl-CH₂-),
0.85-0.41 (m, 30 H, Alkyl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 191.9, 152.6, 145.7, 135.9, 129.9, 124.8, 121.3, 55.3, 44.3, 34.7, 33.6, 27.9, 26.9, 22.6,$
13.9, 10.2.

5.2.3.19 Synthese von 9,9-Di(2-ethylhexyl)-2,7-divinylfluoren **21**



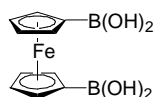
In THF (250 mL) wird Methyltriphenylphosphoniumiodid (17.83 g, 44.2 mmol) suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Nach Zugabe von *n*-BuLi (17.68 mL, 44.2 mmol, 2.5 M) wird die Lösung für weitere 10 min. bei dieser Temperatur gerührt. Danach tropft man eine Lösung von **59** (6.58 g, 14.7 mmol) in THF (120 mL) hinzu, erwärmt auf Raumtemperatur und rührt den Ansatz für 1 d bei dieser Temperatur. Anschließend wird die Lösung in Wasser (300 mL) gegossen, für 10 min. gerührt und schließlich mit Diethylether (3 x 150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und danach die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der dabei erhaltene Rückstand wird chromatographisch an Kieselgel mit *n*-Pentan als Laufmittel aufgereinigt. Man erhält das Produkt **21** (5.60 g, 12.6 mmol, 86 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 7.51$ (d, 2 H, Aryl-H), 7.29 (m, 4 H, Aryl-H), 6.70 (dd, 2 H, Vinyl-H),
5.68 (dd, 2 H, Vinyl-H), 5.13 (dd, 2 H, Vinyl-H), 1.90 (d, 4 H, Aryl-CH₂-),
0.83-0.40 (m, 30 H, Alkyl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

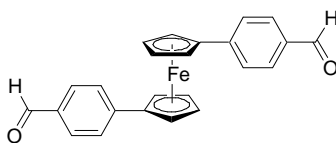
$\delta = 151.1, 140.9, 137.5, 135.9, 125.4, 121.6, 119.6, 112.8, 54.7, 44.4, 34.6, 33.7, 28.1, 27.1,$
22.7, 14.0, 10.3.

5.2.3.20 Synthese von Ferrocen-1,1'-diboronsäure **61**

In Diethylether (300 mL) wird Ferrocen **12** (10.0 g, 54.0 mmol) gelöst und bei Raumtemperatur werden nacheinander TMEDA (18.1 mL, 13.9 g, 120.0 mmol) und *n*-BuLi (48.0 mL, 120.0 mmol 2.5 M) zugetropft. Nachdem die Lösung für 18 h bei dieser Temperatur gerührt worden ist, wird diese auf -78 °C gekühlt und zu einer ebenfalls -78 °C kalten Lösung vom Triisopropylborat (30.0 mL, 24.5 g, 130.0 mmol) in Diethylether (200 mL) getropft. Der Ansatz wird langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Danach erfolgt die Zugabe einer wässrigen 10 %igen KOH-Lösung (150 mL). Die Phasen werden getrennt und die organische Phase mit einer wässrigen 10 %igen KOH-Lösung (4 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten wässrigen Phasen werden auf 0 °C gekühlt und mit einer 10 %igen H₂SO₄-Lösung angesäuert (260 mL). Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Dabei erhält man das Produkt **61** (8.9 g, 32.4 mmol, 60 %).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO): δ [ppm]:

δ = 7.48 (s, 4 H, OH), 4.30 (m, 8 H, Cp-H).

5.2.3.21 Synthese von 1,1'-Di(4-formylphenyl)-ferrocen **62**

In DME (15 mL) werden Ferrocen-1,1'-diboronsäure **61** (550 mg, 2.00 mmol) und 4-Brombenzaldehyd (740 mg, 4.00 mmol) gelöst und nacheinander (DPPF)PdCl₂ (1 mol%, 30 mg, 0.04 mmol,) und KF (700 mg, 12.00 mmol) hinzugegeben. Danach wird der Ansatz auf 80 °C erwärmt und für 6 d bei dieser Temperatur gerührt. Nachdem der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt worden ist, wird dieser in Wasser (50 mL) gegossen, für 10 min. gerührt und schließlich mit Dichlormethan (4 x 150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und danach die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der erhaltene Rückstand wird chromatographisch an Kieselgel mit

Cyclohexan/Essigester (2:1) als Laufmittel aufgereinigt. Dabei wird das Produkt **62** (200 mg, 0.51 mmol, 13 %) erhalten.

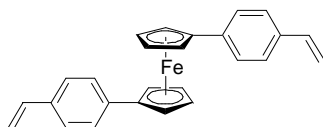
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 9.92$ (s, 2 H, Aryl-CHO), 7.61 (d, 4 H, Aryl-H), 7.27 (d, 4 H, Aryl-H),
4.59 (m, 4 H, Cp-H), 4.36 (m, 4 H, Cp-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 190.5, 143.8, 133.1, 128.9, 124.9, 83.2, 68.9, 67.4$.

5.2.3.22 Synthese von 1,1'-Di(4-vinylphenyl)-ferrocen **63**



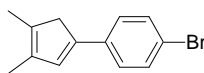
In THF (15 mL) wird Methyltriphenylphosphoniumiodid (606 mg, 1.50 mmol) suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Nach Zugabe von *n*-BuLi (0.6 mL, 1.50 mmol, 2.5 M) wird die Lösung für weitere 10 min. bei dieser Temperatur gerührt. Danach tropft man eine Lösung von **62** (200 mg, 0.50 mmol) in THF (15 mL) hinzu, erwärmt auf Raumtemperatur und rührt den Ansatz für 1 d bei dieser Temperatur. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile abdestilliert und der erhaltene Rückstand wird chromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester (10:1) als Laufmittel aufgereinigt. Dabei wird das Produkt **63** (140 mg, 0.36 mmol, 72 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 7.15$ (m, 8 H, Aryl-H), 6.61 (dd, 2 H, Vinyl-H), 5.65 (dd, 2 H, Vinyl-H),
5.16 (dd, 2 H, Vinyl-H), 4.39 (m, 4 H, Cp-H), 4.14 (m, 4 H, Cp-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 136.6, 135.7, 134.1, 125.1, 124.9, 111.8, 84.7, 68.6, 66.8$.

5.2.3.23 Synthese von 3,4-Dimethyl-1-(4-bromphenyl)-1,3-cyclopentadien **65**

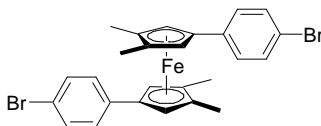
In Diethylether (100 mL) wird 1,4-Dibrombenzol (16.5 g, 70 mmol) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Nach Zugabe von *n*-BuLi (28 mL, 70 mmol, 2.5 M) wird die Lösung für 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Danach wird die Lösung langsam in einen zweiten Kolben zu einer 0 °C kalten Lösung von 3,4-Dimethyl-2-cyclopenten-1-on **64** (6.6 g, 60 mmol) in Diethylether (140 mL) getropft. Der Ansatz wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 18 h nachgerührt. Danach wird Wasser (100 mL) zugegeben, für 10 min. gerührt und schließlich mit Diethylether (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet. Anschließend wird *p*-Toluolsulfonsäure (1.4 g, 8 mmol) zugegeben und die Diethylether-Lösung für 30 min. bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird eine wässrige 5 %ige Na₂CO₃-Lösung (100 mL) zugegeben, die Phasen getrennt und die organische Phase mit Wasser (3 x 100 mL) extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und bei 0 °C eingeeengt. Dabei fällt ein Feststoff aus, der abfiltriert und mit 0 °C kaltem Diethylether gewaschen wird. Es wird das Produkt **65** (8.5 g, 34 mmol, 57 %) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm]:

δ = 7.33 (d, 2 H, Aryl-H), 7.26 (d, 2 H, Aryl-H), 6.63 (m, 1 H, Cp-H), 3.18 (m, 2 H, Cp-H), 1.95 (s, 3 H, Cp-CH₃), 1.87 (s, 3 H, Cp-CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm]:

δ = 141.2, 136.5, 135.6, 135.2, 132.5, 131.5, 125.6, 119.5, 45.2, 13.5, 12.6.

5.2.3.24 Synthese von 1,1',2,2'-Tetramethyl-4,4'-di(4-bromphenyl)-ferrocen **66**

In THF (40 mL) wird **65** (4.98 g, 20.0 mmol) gelöst und LDA (40 mL, 22.0 mmol, 0.55 M / THF) bei -20 °C zugetropft. Nachdem die Lösung für 1 h bei dieser Temperatur gerührt worden ist, wird sie langsam zu einer Suspension von FeCl₂·(THF)_{1.5} (2.23 g, 9.5 mmol) in THF (50 mL) getropft. Die Lösung wird langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend werden sämtliche flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der

erhaltene Rückstand wird mit Toluol (5 x 200 mL) extrahiert. Das Toluol wird abdestilliert und das erhaltene Rohprodukt durch Sublimation (190 °C, $5 \cdot 10^{-2}$ mbar) gereinigt. Es wird das Produkt **66** (5.10 g, 9.2 mmol, 46 %) erhalten.

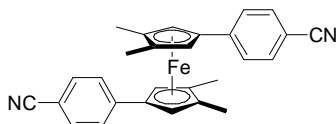
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 7.26$ (d, 4 H, Aryl-H), 7.02 (d, 4 H, Aryl-H), 4.08 (s, 4 H, Cp-H), 1.71 (s, 12 H, Cp-CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 137.1, 131.3, 126.6, 118.7, 84.7, 81.4, 68.8, 11.5$.

5.2.3.25 Synthese von 1,1',2,2'-Tetramethyl-4,4'-di(4-cyanophenyl)-ferrocen **67**



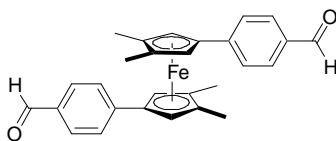
In DMF (30 mL) werden **66** (780 mg, 1.41 mmol) und CuCN (380 mg, 4.24 mmol) suspendiert und für 3 d unter Rückfluss gerührt. Nachdem der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird dieser unter Rühren in eine 25 %ige wässrige NH_3 -Lösung (150 mL) getropft. Anschließend wird der Ansatz mit Dichlormethan (4 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und anschließend die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der erhaltene Rückstand wird chromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester (2:1) als Laufmittel aufgereinigt. Dabei wird das Produkt **67** (460 mg, 1.04 mmol, 74 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 7.38$ (d, 4 H, Aryl-H), 7.13 (d, 4 H, Aryl-H), 4.10 (s, 4 H, Cp-H), 1.62 (s, 12 H, Cp-CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 143.1, 131.1, 124.3, 118.3, 107.2, 85.1, 79.1, 68.6, 10.4$.

5.2.3.26 Synthese von 1,1',2,2'-Tetramethyl-4,4'-di(4-formylphenyl)-ferrocen **68** aus **67**

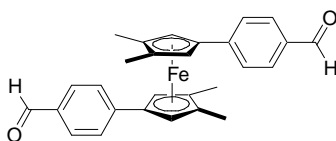
In Toluol (100 mL) wird **67** (463 mg, 1.04 mmol) gelöst und langsam bei 0 °C mit DIBAH (1.83 mL, 2.29 mmol, 1.25 M) versetzt. Nachdem die Lösung für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt worden ist, wird diese auf 65 °C erwärmt und für weitere 18 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und vorsichtig in ein 2 N HCl/Methanol-Gemisch (50 mL, 1:4) getropft. Danach wird der Ansatz mit Dichlormethan (3 x 200 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und anschließend die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der erhaltene Rückstand wird über Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester (2:1) als Laufmittel filtriert. Dabei wird das Produkt **68** (243 mg, 0.54 mmol, 52 %) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm]:

δ = 9.85 (s, 2 H, Aryl-CHO), 7.58 (d, 4 H, Aryl-H), 7.18 (d, 4 H, Aryl-H),
4.18 (s, 4 H, Cp-H), 1.63 (s, 12 H, Cp-CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm]:

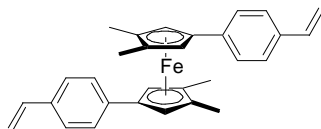
δ = 191.6, 145.8, 133.5, 129.9, 125.2, 86.2, 80.7, 69.7, 11.4.

5.2.3.27 Synthese von 1,1',2,2'-Tetramethyl-4,4'-di(4-formylphenyl)-ferrocen **68** aus **66**

In Diethylether (50 mL) wird **66** (1.00 g, 1.81 mmol) gelöst und bei 0 °C TMEDA (0.54 mL, 0.42 g, 3.62 mmol) und *n*-BuLi (1.45 mL, 3.62 mmol, 2.5 M) zugetropft. Der Ansatz wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 1 d bei dieser Temperatur gerührt. Danach wird *N*-Formylpiperidin (0.42 mL, 0.43 g, 3.80 mmol) zugetropft und der Ansatz für weitere 12 h gerührt. Anschließend wird der Ansatz in ein 2 N HCl/Eis-Gemisch (50 mL) getropft und anschließend die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan (3 x 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und danach die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der erhaltene Rückstand wird chromatographisch an

Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester (2:1) als Laufmittel aufgereinigt. Dabei wird das Produkt **68** (0.62 g, 1.38 mmol, 76 %) erhalten.

5.2.3.28 Synthese von 1,1',2,2'-Tetramethyl-4,4'-di(4-vinylphenyl)-ferrocen **69**



In THF (15 mL) wird Methyltriphenylphosphoniumiodid (650 mg, 1.62 mmol) suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Nach Zugabe von *n*-BuLi (0.65 mL, 1.62 mmol, 2.5 M) wird die Lösung für weitere 10 min. bei dieser Temperatur gerührt. Danach tropft man eine Lösung von **68** (243 mg, 0.54 mmol) in THF (15 mL) hinzu, erwärmt auf Raumtemperatur und rührt den Ansatz für 1 d bei dieser Temperatur. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile abdestilliert und der erhaltene Rückstand wird chromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan/THF (10:1) als Laufmittel aufgereinigt. Dabei wird das Produkt **69** (227 mg, 0.51 mmol, 95 %) erhalten.

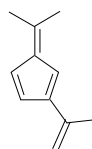
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm]:

δ = 7.25 (d, 4 H, Aryl-H), 7.15 (d, 4 H, Aryl-H), 6.67 (dd, 2 H, Vinyl-H),
5.71 (dd, 2 H, Vinyl-H), 5.20 (dd, 2 H, Vinyl-H), 4.16 (s, 4 H, Cp-H),
1.64 (s, 12 H, Cp-CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm]:

δ = 137.9, 136.9, 134.4, 126.1, 125.2, 112.3, 86.1, 80.2, 69.3, 11.5.

5.2.3.29 Synthese von 2-Isopropenyl-6,6-dimethylfulven **72**



Methanol (100 mL) wird auf 0 °C gekühlt und Natrium (3.45 g, 150 mmol) darin aufgelöst. Danach wird bei dieser Temperatur langsam frisch destilliertes Cyclopentadien **71** (12.36 mL, 9.91 g, 150 mmol) hinzuge tropft und für 1 h nachgerührt. Anschließend erfolgt ebenfalls bei 0 °C langsam die Zugabe von Aceton (11.03 mL, 8.71 g, 150 mmol) und die Lösung wird

unter Rühren langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wird die Lösung erwärmt und für 1 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend erfolgt die Zugabe von NaOMe (2.97 g, 55 mmol), gelöst in Methanol (50 mL), und nach 20 min. die Zugabe von Aceton (4.04 mL, 3.19 g, 55 mmol). Diese Zugabe wird insgesamt dreimal alle 3 h wiederholt und danach die Lösung über Nacht weiter refluxiert. Nachdem der Ansatz wieder auf Raumtemperatur abgekühlt worden ist, wird dieser auf Eiswasser (300 mL) gegossen und bei 0 °C mit Diethylether (4 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und anschließend bei 0 °C eingengt. Der erhaltene Rückstand wird durch anschließende Vakuumdestillation aufgetrennt. Dabei erhält man das Produkt **72** (Sdp. 50 °C / 1 mbar), das jedoch noch leicht verunreinigt ist. Durch eine anschließende Chromatographie an Kieselgel mit *n*-Pentan/Triethylamin (50:1) als Laufmittelgemisch wird das Produkt **72** (11.09 g, 76 mmol, 51 %) erhalten.

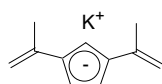
¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ [ppm]:

δ = 6.95 (d, 1 H, Cp-H), 6.67 (d, 1 H, Cp-H), 6.55 (s, 1 H, Cp-H),
6.52 (s, 1 H, Isopropenyl-CH₂), 5.12 (s, 1 H, Isopropenyl-CH₂),
2.13 (s, 3 H, Isopropenyl-CH₃), 1.89 (s, 6 H, Isopropyliden-CH₃).

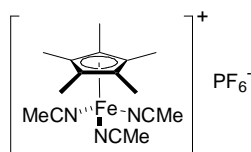
¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆): δ [ppm]:

δ = 146.9, 146.0, 143.9, 139.8, 129.7, 122.8, 116.5, 112.5, 22.8, 21.2.

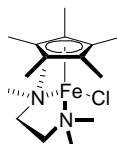
5.2.3.30 Synthese von Kalium-1,3-Diisopropenyl-cyclopentadienid **73**



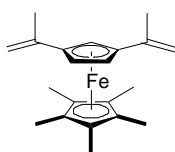
In THF (15 mL) wird KO^tBu (370 mg, 3.3 mmol) suspendiert und bei 0 °C eine Lösung von **72** (439 mg, 3.0 mmol) in THF (15 mL) langsam zugetropft. Nachdem die Lösung für 1 h bei Raumtemperatur nachgerührt worden ist, werden sämtliche flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das erhaltene Produkt **73** (580 mg) wird ohne weitere Aufreinigung und ohne spektroskopische Charakterisierung direkt weiterverwendet.

5.2.3.31 Synthese von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{NCMe})_3]\text{PF}_6$ **75**

In Acetonitril (150 mL) wird **74** (2.31 g, 5.5 mmol) gelöst und für 3 h bei Raumtemperatur photolysiert. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum komplett entfernt. Das erhaltene Produkt **75** (2.44 g) wird ohne weitere Aufreinigung und ohne spektroskopische Charakterisierung direkt weiterverwendet.

5.2.3.32 Synthese von $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{TMEDA})\text{Cl}$ **76**

In einer Mischung aus THF (56 mL) und TMEDA (22 mL) wird $\text{FeCl}_2(\text{THF})_{1.5}$ (5.68 g, 24.0 mmol) bei Raumtemperatur gelöst. Danach wird die Lösung auf $-35\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und es erfolgt die Zugabe von festem LiCp^* (3.43 g, 24.0 mmol). Nachdem die Lösung für 3 d bei dieser Temperatur gerührt worden ist, wird diese solange eingeeengt, bis sich ein Niederschlag bildet. Dieser Niederschlag wird durch vorsichtiges Erwärmen wieder in Lösung gebracht. Aus dieser Lösung fällt bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ das Produkt **76** aus. Dieses wird abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Dabei wird das Produkt **76** (7.32 g, 21.4 mmol, 89 %) erhalten, das ohne spektroskopische Charakterisierung direkt weiterverwendet wird.

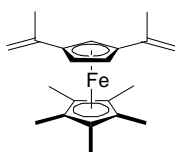
5.2.3.33 Versuch zur Synthese von 1,3-Diisopropenyl-1',2',3',4',5'-pentamethyl-ferrocen **77** mit **75**

In Acetonitril (20 mL) wird **73** (0.92 g, 5.0 mmol) gelöst und auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Danach wird bei dieser Temperatur eine Lösung von **75** (2.44 g, 5.5 mmol) in Acetonitril (20 mL)

zutropft und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Nachdem die Lösung für 2 h bei dieser Temperatur gerührt worden ist, werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand wird mit *n*-Pentan (3 x 100 mL) extrahiert. Das *n*-Pentan wird abdestilliert und das erhaltene Rohprodukt NMR-spektroskopisch analysiert. Dabei konnte das Produkt **77** nicht nachgewiesen werden.

Auch nach einer Änderung des Lösungsmittels hin zu THF konnte das Produkt **77** nicht erhalten werden.

5.2.3.34 Synthese von 1,3-Diisopropenyl-1',2',3',4',5'-pentamethyl-ferrocen **77** mit **76**



In THF (20 mL) wird **76** (950 mg, 2.77 mmol) suspendiert und auf -78 °C gekühlt. Danach erfolgt bei dieser Temperatur langsam die Zugabe einer Lösung von frisch dargestelltem **73** (580 mg, 3.00 mmol) in THF (30 mL). Die Suspension wird langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und danach alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wird mit *n*-Pentan (3 x 30 mL) extrahiert. Nach Abdestillieren des *n*-Pentans erhält man einen Rückstand, der chromatographisch an Kieselgel mit *n*-Pentan/Triethylamin (50:1) als Laufmittel aufgereinigt wird. Dabei wird das Produkt **77** (725 mg, 2.16 mmol, 78 %) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm]:

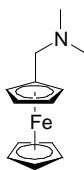
δ = 4.94 (d, 2 H, Isopropenyl-CH₂), 3.87 (s, 1 H, Cp-H), 3.84 (s, 2 H, Cp-H),

1.85 (s, 6 H, Isopropenyl-CH₃), 1.63 (s, 15 H, Cp-CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm]:

δ = 139.9, 108.0, 87.1, 79.8, 70.1, 65.6, 21.5, 9.6.

5.2.3.35 Synthese von *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen **78**



Bis(dimethylamino)methan (43.2 g, 422 mmol) wird in einer Mischung aus Phosphorsäure (25 mL) und Essigsäure (400 mL) gelöst und anschließend Ferrocen **12** (46.4 g, 250 mmol) unter Rühren langsam hinzugegeben. Die Suspension wird auf 100 °C erwärmt und für 5 h bei dieser Temperatur gerührt. Nachdem der Ansatz wieder auf Raumtemperatur abgekühlt worden ist, wird dieser vorsichtig mit Wasser (550 mL) verdünnt und anschließend nichtreagiertes Ferrocen mit Diethylether (3 x 350 mL) extrahiert. Danach wird die wässrige Phase mit NaOH-Pellets (245 g) neutralisiert, wobei sich das Produkt **78** als Öl abscheidet. Die Mischung wird mit Diethylether (3 x 500 mL) extrahiert. Nach Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile des Extraktes und anschließender Vakuumdestillation erhält man das Produkt **78** (Sdp. 90 °C / 0.6 mbar, 49.1 g, 202 mmol, 81 %).

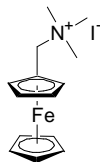
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [ppm]:

$\delta = 3.84$ (m, 2 H, Cp-H), 3.72 (m, 7 H, Cp-H), 2.94 (s, 2 H, Cp-CH₂-N),
 1.86 (s, 6 H, -N(CH₃)₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ [ppm]:

$\delta = 84.4, 70.1, 68.8, 68.2, 59.5, 45.0$.

5.2.3.36 Synthese von *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen-Methiodid **79**

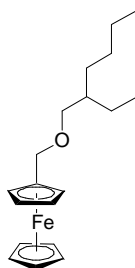


In Diethylether (100 mL) wird **78** (20 g, 82 mmol) gelöst und bei Raumtemperatur mit Methyliodid (6.2 mL, 14 g, 100 mmol) versetzt. Nachdem der Ansatz für 3 h bei dieser Temperatur gerührt worden ist, wird der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und mit Diethylether (3 x 50 mL) gewaschen. Dabei wird das Produkt **79** (30 g, 79 mmol, 97 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 4.54$ (s, 2 H, $\text{Cp-CH}_2\text{-N}$), 4.51 (m, 2 H, Cp-H), 4.35 (m, 2 H, Cp-H), 4.24 (s, 5 H, Cp-H), 2.97 (s, 9 H, $\text{-N(CH}_3)_3$).

5.2.3.37 Synthese von Ferrocenylmethyl-(2-ethylhexyl)-ether **80**



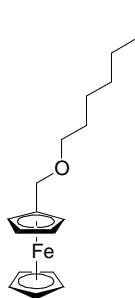
In 2-Ethylhexanol (100 mL) wird Natrium (0.8 g, 35.0 mmol) gelöst und anschließend **79** (11.5 g, 30.0 mmol) zugegeben. Die Suspension wird erwärmt und für 3 d bei 100 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der erhaltene Rückstand chromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan/THF (2:1) als Laufmittel aufgereinigt. Dabei wird das Produkt **80** (8.4 g, 25.5 mmol, 85 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [ppm]:

$\delta = 4.02$ (m, 2 H, Cp-H), 3.98 (s, 2 H, $\text{Cp-CH}_2\text{-O}$), 3.84 (s, 5 H, Cp-H), 3.82 (m, 2 H, Cp-H), 3.13 (d, 2 H, $\text{-O-CH}_2\text{-}$), 1.40-1.11 (m, 9 H, Alkyl-H), 0.73 (m, 6 H, -CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ [ppm]:

$\delta = 85.0, 72.6, 69.7, 69.3, 68.7, 68.2, 40.3, 30.6, 29.6, 24.5, 23.5, 14.4, 11.5$.

5.2.3.38 Synthese von Ferrocenylmethyl-heptyl-ether **81**

In Heptanol (100 mL) wird Natrium (0.8 g, 35.0 mmol) gelöst und anschließend **79** (11.5 g, 30.0 mmol) zugegeben. Die Suspension wird erwärmt und für 3 d bei 100 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der erhaltene Rückstand chromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan/THF (2:1) als Laufmittel aufgereinigt. Dabei wird das Produkt **81** (7.8 g, 24.9 mmol, 83 %) erhalten.

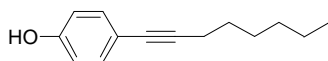
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

δ = 4.18 (m, 2 H, Cp-H), 4.11 (s, 2 H, Cp-CH₂-O), 4.04 (m, 7 H, Cp-H),

3.32 (t, 2 H, -O-CH₂-), 1.49-1.16 (m, 10 H, Alkyl-H), 0.79 (t, 3 H, -CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

δ = 84.0, 70.3, 69.5, 69.1, 68.6, 68.5, 32.0, 29.9, 29.3, 26.3, 22.8, 14.3.

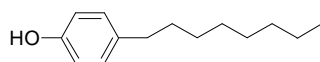
5.2.3.39 Synthese von 4-Oct-1-ynyl-phenol **83**

In Diisopropylamin (5 mL) werden 4-Bromphenol **82** (346 mg, 2.00 mmol) und 1-Octin (358 μL , 264 mg, 2.40 mmol) gelöst. Nach Zugabe von Na_2PdCl_4 (2.0 mol%, 12 mg, 0.04 mmol), CuI (1.5 mol%, 6 mg, 0.03 mmol) und $\text{Ad}_2\text{PBn}\cdot\text{HBr}$ (4.0 mol%, 38 mg, 0.08 mmol) wird der Ansatz auf 86 °C erwärmt. Nachdem der Ansatz für 5 h bei dieser Temperatur gerührt worden ist, wird dieser auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Diethylether (10 mL) verdünnt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und anschließend die flüchtigen Bestandteile des Filtrates abdestilliert. Dabei wird als Rückstand das Produkt **83** (384 mg, 1.90 mmol, 95 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 7.25$ (d, 2 H, Aryl-H), 6.69 (d, 2 H, Aryl-H), 4.75 (s, 1 H, -OH), 2.35 (t, 2 H, Alkin-CH₂-), 1.59 - 1.09 (m, 8 H, Alkyl-H), 0.87 (t, 3 H, -CH₃).

5.2.3.40 Synthese von 4-Octylphenol **84**



In THF (40 mL) wird **83** (384 mg, 1.90 mmol) gelöst und Palladium auf Aktivkohle (200 mg, 10 mol%) zugegeben. Nach Anlegen eines H_2 -Drucks (5 bar) wird der Ansatz für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss daran wird der Katalysator abfiltriert und danach die flüchtigen Bestandteile des Filtrates abdestilliert. Der erhaltene Rückstand wird chromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan/THF (2:1) als Laufmittel aufgereinigt. Dabei wird das Produkt **84** (384 mg, 1.86 mmol, 98 %) erhalten.

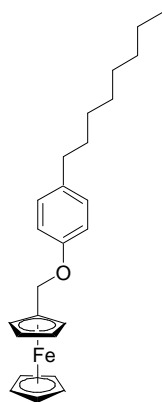
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 6.95$ (d, 2 H, Aryl-H), 6.68 (d, 2 H, Aryl-H), 4.69 (s, 1 H, -OH), 2.45 (t, 2 H, Aryl-CH₂-), 1.59 - 1.09 (m, 12 H, Alkyl-H), 0.83 (t, 3 H, -CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 153.5, 135.3, 129.5, 115.1, 35.2, 32.0, 31.9, 29.8, 29.6, 29.4, 22.8, 14.2$.

5.2.3.41 Synthese von Ferrocenylmethyl-(*p*-octylphenyl)-ether **85**



In Acetonitril (20 mL) werden **79** (2.7 g, 7.00 mmol) und **84** (1.5 g, 7.30 mmol) gelöst und mit K_2CO_3 (3.0 g, 21.70 mmol) und Cs_2CO_3 (1.0 g, 3.10 mmol) versetzt. Die Mischung wird

erwärmt und für 2 d unter Rückfluss gerührt. Nachdem der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt worden ist, wird dieser filtriert und danach werden die flüchtigen Bestandteile des Filtrates abdestilliert. Der erhaltene Rückstand wird chromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan/THF (1:1) als Laufmittel aufgereinigt. Dabei wird das Produkt **85** (2.2 g, 5.46 mmol, 78 %) erhalten.

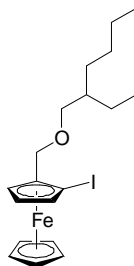
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 7.02$ (d, 2 H, Aryl-H), 6.78 (d, 2 H, Aryl-H), 4.69 (s, 2 H, Cp-CH₂-O),
 4.23 (m, 2 H, Cp-H), 4.08 (m, 7 H, Cp-H), 2.46 (t, 2 H, Aryl-CH₂-),
 1.52 - 1.09 (m, 12 H, Alkyl-H), 0.83 (t, 3 H, -CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 157.1, 135.3, 129.3, 114.6, 82.9, 69.3, 68.7, 66.7, 35.2, 32.0, 31.9, 29.8, 29.6, 29.4, 22.8, 14.2$.

5.2.3.42 Versuche zur Synthese von 1-Iod,2-(2-ethylhexyloxymethyl)-ferrocen

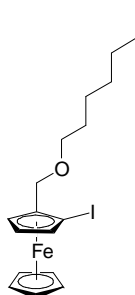


In Diethylether (150 mL) wird **80** (4.9 g, 15 mmol) gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Nach Zugabe von *t*-BuLi (10 mL, 17 mmol, 1.7 M) wird das Kältebad entfernt und der Ansatz für 3 h nachgerührt. Danach wird der Ansatz erneut auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und eine Lösung von 1,2-Diodethan (5.1 g, 18 mmol) in THF (20 mL) langsam zugetropft. Anschließend wird der Ansatz innerhalb von 30 min. auf Raumtemperatur erwärmt und Wasser (50 mL) zugegeben. Die organische Phase wird abgetrennt, mit einer gesättigten wässrigen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (3 x 50 mL) gewaschen und anschließend über MgSO_4 getrocknet. Der nach Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile erhaltene Rückstand wird chromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan/THF (20:1) als Laufmittel getrennt.

Eine anschließende NMR-spektroskopische Analyse zeigte aber, dass es sich dabei um nicht identifizierbare degradierte Produkte handelte.

Auch durch eine Variation des Lösungsmittels (*n*-Pentan/TMEDA) ließ sich das Produkt nicht erhalten.

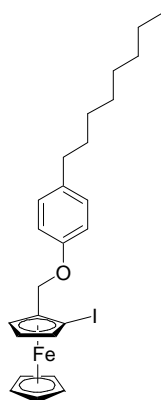
5.2.3.43 Versuche zur Synthese von 1-Iod,2-(heptyloxymethyl)-ferrocen



In Diethylether (150 mL) wird **81** (4.7 g, 15 mmol) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Nach Zugabe von *t*-BuLi (10 mL, 17 mmol, 1.7 M) wird das Kältebad entfernt und der Ansatz für 3 h nachgerührt. Danach wird der Ansatz erneut auf -78 °C gekühlt und eine Lösung von 1,2-Diodethan (5.1 g, 18 mmol) in THF (20 mL) langsam zugetropft. Anschließend wird der Ansatz innerhalb von 30 min. auf Raumtemperatur erwärmt und eine gesättigte wässrige Na₂S₂O₃-Lösung (50 mL) zugegeben. Die organische Phase wird abgetrennt und anschließend über MgSO₄ getrocknet. Der nach Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile erhaltene Rückstand wird anschließende NMR-spektroskopische analysiert.

Dabei konnten lediglich nicht identifizierbare degradierte Produkte nachgewiesen werden.

5.2.3.44 Versuche zur Synthese von 1-Iod,2-(*p*-octylphenyloxymethyl)-ferrocen

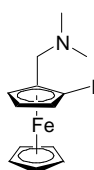


In Diethylether (50 mL) wird **85** (2.2 g, 5.46 mmol) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Nach Zugabe von *t*-BuLi (11 mL, 6.47 mmol, 1.7 M) wird das Kältebad entfernt und der Ansatz für

3 h nachgerührt. Danach wird der Ansatz erneut auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und eine Lösung von 1,2-Diodethan (2.0 g, 7.11 mmol) in THF (10 mL) langsam zugetropft. Anschließend wird der Ansatz innerhalb von 30 min. auf Raumtemperatur erwärmt und eine gesättigte wässrige $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (20 mL) zugegeben. Die organische Phase wird abgetrennt und anschließend über MgSO_4 getrocknet. Der nach Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile erhaltene Rückstand wird anschließende NMR-spektroskopische analysiert.

Dabei konnten lediglich nicht identifizierbare degradierte Produkte nachgewiesen werden.

5.2.3.45 Synthese von 1-Iod,2-dimethylaminomethyl-ferrocen **86**



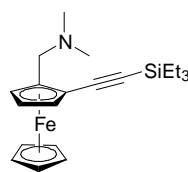
In Diethylether (250 mL) wird **78** (9.9 g, 41 mmol) gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t\text{-BuLi}$ (30 mL, 45 mmol, 1.5 M) zugetropft. Anschließend wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und für 4 h gerührt. Der Ansatz wird erneut auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und langsam eine Lösung von 1,2-Diodethan (13.3 g, 47 mmol) in THF (50 mL) zugetropft. Danach wird der Ansatz innerhalb von 1 h auf Raumtemperatur erwärmt und mit einer gesättigten wässrigen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (3 x 100 mL) gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet und schließlich werden die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der Rückstand wird chromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester (4:1) als Laufmittel getrennt. Dabei wird das Produkt **86** (9.2 g, 25 mmol, 61%) erhalten.

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): δ [ppm]:

$\delta = 4.02$ (m, 1 H, Cp-H), 3.85 (m, 1 H, Cp-H), 3.68 (s, 5 H, Cp-H), 3.62 (m, 1 H, Cp-H),
 3.04 (q, 2 H, Cp-CH₂-N), 1.92 (s, 6 H, -N(CH₃)₂).

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6): δ [ppm]:

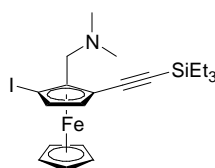
$\delta = 85.7, 74.9, 71.7, 69.3, 69.1, 58.9, 45.6, 45.3$.

5.2.3.46 Synthese von 1-Triethylsilylethynyl,2-dimethylaminomethyl-ferrocen **87**

In Diisopropylamin (140 mL) werden Na_2PdCl_4 (2.0 mol%, 0.176 g, 0.60 mmol), CuI (1.5 mol%, 0.086 g, 0.45 mmol) und $\text{Ad}_2\text{PBn}\cdot\text{HBr}$ (4.0 mol%, 0.567 g, 1.20 mmol) suspendiert. Anschließend werden nacheinander **86** (11.200 g, 30.40 mmol) und Triethylsilylacetylen (5.5 mL, 4.280 g, 30.40 mmol) zugegeben und der Ansatz wird auf 86 °C erwärmt. Nach 20 h werden erneut Triethylsilylacetylen (30.40 mmol) und Katalysatormischung ($\text{Na}_2\text{PdCl}_4/\text{CuI}/\text{Ad}_2\text{PBn}\cdot\text{HBr}$, 0.60/0.45/1.20 mmol) zugegeben. Nach weiteren 20 h wird der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt, mit Diethylether (100 mL) verdünnt und die festen Bestandteile werden abfiltriert. Der nach Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile erhaltene Rückstand wird an Kieselgel mit Cyclohexan/THF/Triethylamin (10:10:1) als Laufmittel getrennt. Dabei erhält man das Produkt **87** (4.960 g, 13.00 mmol, 43 %).

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 4.38$ (m, 1 H, Cp-H), 4.24 (m, 1 H, Cp-H), 4.11 (m, 1 H, Cp-H), 4.01 (s, 5 H, Cp-H), 4.46 (s, 2 H, Cp-CH₂-N), 2.17 (s, 6 H, -N(CH₃)₂), 1.03 (t, 9 H, -Si(CH₂CH₃)₃), 0.59 (q, 6 H, -Si(CH₂CH₃)₃).

5.2.3.47 Synthese von 1-Triethylsilylethynyl,2-dimethylaminomethyl,3-iod-ferrocen **88**

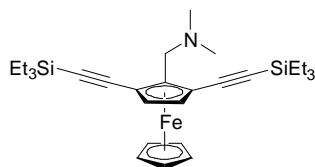
In Diethylether (125 mL) wird **87** (4.96 g, 13.0 mmol) gelöst und bei -78 °C langsam mit *t*-BuLi (8.5 mL, 14.4 mmol, 1.7 M) versetzt. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur aufgewärmt worden ist, wird sie für weitere 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird sie erneut auf -78 °C gekühlt und langsam eine Lösung von 1,2-Diodethan (4.43 g, 15.7 mmol) in THF (20 mL) zugetropft. Das Kältebad wird nicht entfernt und der Ansatz somit sehr langsam über Nacht auf Raumtemperatur aufgewärmt. Im Anschluss daran wird eine gesättigte wässrige $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (50 mL) zugetropft, der Ansatz für 20 min.

nachgerührt und danach werden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit Diethylether (3 x 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und danach die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der erhaltene Rückstand wird chromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan/THF/Triethylamin (10:10:1) als Laufmittel getrennt. Dabei erhält man das Produkt **88** (6.20 g, 12.2 mmol, 93 %).

^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): δ [ppm]:

$\delta = 4.48$ (d, 1 H, Cp-H), 4.44 (d, 1 H, Cp-H), 4.08 (s, 5 H, Cp-H), 3.48 (q, 2 H, Cp-CH₂-N), 2.25 (s, 6 H, -N(CH₃)₂), 1.03 (t, 9 H, -Si(CH₂CH₃)₃), 0.60 (q, 6 H, -Si(CH₂CH₃)₃).

5.2.3.48 Synthese von 1,3-Di(triethylsilylethynyl),2-dimethylaminomethyl-ferrocen **89**



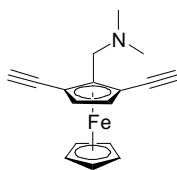
In Diisopropylamin (75 mL) werden Na_2PdCl_4 (3.0 mol%, 0.108 g, 0.366 mmol), CuI (1.5 mol%, 0.035 g, 0.183 mmol) und $\text{Ad}_2\text{PBn-HBr}$ (6.0 mol%, 0.347 g, 0.733 mmol) suspendiert. Anschließend werden nacheinander **88** (6.200 g, 12.220 mmol) und Triethylsilylacetylen (1.34 mL, 1.710 g, 12.220 mmol) zugegeben und der Ansatz wird auf 86 °C erwärmt. Nach 20 h wird der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt, mit Diethylether (50 mL) verdünnt und die festen Bestandteile werden abfiltriert. Der nach Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile erhaltene Rückstand wird an Kieselgel mit Cyclohexan/THF/Triethylamin (20:1:1) als Laufmittel getrennt. Dabei erhält man das Produkt **89** (3.180 g, 6.110 mmol, 50 %).

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 4.38$ (s, 2 H, Cp-H), 4.03 (s, 5 H, Cp-H), 3.36 (s, 2 H, Cp-CH₂-N), 2.19 (s, 6 H, -N(CH₃)₂), 1.00 (t, 18 H, -Si(CH₂CH₃)₃), 0.59 (q, 12 H, -Si(CH₂CH₃)₃).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 104.0, 90.5, 88.2, 72.8, 71.6, 67.6, 54.5, 45.3, 7.4, 4.6$.

5.2.3.49 Synthese von 1,3-Diethinyl,2-dimethylaminomethyl-ferrocen **90**

In THF (30 mL) wird **89** (1.90 g, 3.66 mmol) gelöst und bei Raumtemperatur mit einer Lösung von TBAF (2.78 g, 8.80 mmol) in THF (10 mL) versetzt. Nachdem der Ansatz für 3 h gerührt worden ist, wird eine wässrige CaCl_2 -Lösung (1.00 g / 15 mL) zugegeben. Die organische Phase wird abgetrennt und die flüchtigen Bestandteile werden abdestilliert. Der dabei erhaltene Rückstand wird an Kieselgel mit Cyclohexan/THF/Triethylamin (10:10:1) als Laufmittel chromatographisch gereinigt. Dabei wird das Produkt **90** (0.97 g, 3.33 mmol, 91 %) erhalten.

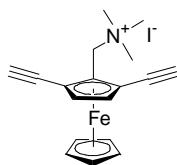
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 4.42$ (s, 2 H, Cp-H), 4.09 (s, 5 H, Cp-H), 3.43 (s, 2 H, Cp-CH₂-N),

2.75 (s, 2 H, Cp-C \equiv CH), 2.17 (s, 6 H, -N(CH₃)₂).

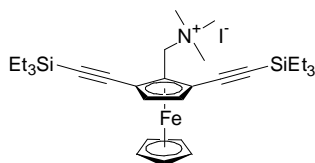
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 88.4, 81.1, 76.2, 72.7, 71.6, 66.5, 55.6, 45.3$.

5.2.3.50 Synthese von 1,3-Diethinyl,2-dimethylaminomethyl-ferrocen-Methiodid **91**

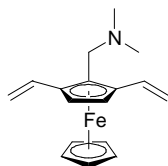
In Diethylether (30 mL) wird **90** (0.67 g, 2.30 mmol) gelöst und bei Raumtemperatur mit Methyliodid (215 μL , 0.49 g, 3.45 mmol) versetzt. Nachdem der Ansatz für 20 h bei dieser Temperatur gerührt worden ist, wird der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und mit Diethylether (3 x 10 mL) gewaschen. Dabei wird das Produkt **91** (0.97 g, 2.23 mmol, 97 %) erhalten, das ohne spektroskopische Charakterisierung direkt weiterverwendet wird.

5.2.3.51 Synthese von 1,3-Di(triethylsilylethynyl),2-dimethylaminomethyl-ferrocen-Methiodid **92**



In Diethylether (30 mL) wird **89** (1.19 g, 2.30 mmol) gelöst und bei Raumtemperatur mit Methyliodid (215 µL, 0.49 g, 3.45 mmol) versetzt. Nachdem der Ansatz für 20 h bei dieser Temperatur gerührt worden ist, wird der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und mit Diethylether (3 x 10 mL) gewaschen. Dabei wird das Produkt **92** (1.45 g, 2.19 mmol, 95 %) erhalten, das ohne spektroskopische Charakterisierung direkt weiterverwendet wird.

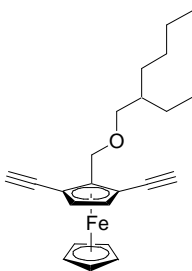
5.2.3.52 Versuch zur Synthese von 1,3-Divinyl,2-dimethylaminomethyl-ferrocen



In *n*-Pentan (40 mL) wird **90** (116 mg, 0.4 mmol) gelöst und der Lindlar-Katalysator (80 mg, Pd 5.0 % / Pb 3.5 % auf CaCO₃) zugegeben. Nach Anlegen eines H₂-Drucks (1.5 bar) wird die Suspension bei Raumtemperatur für 2 d gerührt. Im Anschluss daran wird der Katalysator abfiltriert und danach werden die flüchtigen Bestandteile des Filtrates abdestilliert. Der erhaltene Rückstand wird NMR-spektroskopisch analysiert.

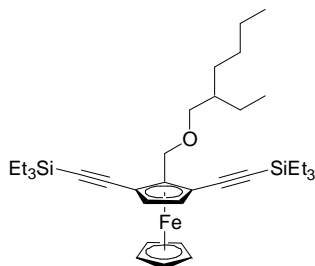
Dabei zeigte sich, dass es im Verlauf der Reaktion zu keiner vollständigen Hydrierung der beiden Ethinyl-Funktionen gekommen ist.

Auch eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 5 d sowie eine Erhöhung des H₂-Drucks (5 bar) führten nicht zur ausschließlichen Bildung des gewünschten Produktes.

5.2.3.53 Versuch zur Synthese von 1,3-Diethynyl,2-(2-ethylhexyloxymethyl)-ferrocen

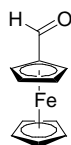
In 2-Ethylhexanol (15 mL) wird Natrium (60 mg, 2.6 mmol) gelöst und anschließend **91** (996 mg, 2.3 mmol) zugegeben. Die Suspension wird erwärmt und für 3 d bei 100 °C gerührt. Danach wird das Lösungsmittel abdestilliert und der erhaltene Rückstand chromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan/THF (10:1) als Laufmittel aufgetrennt.

Eine NMR-spektroskopische Analyse zeigte aber, dass es sich dabei um nicht identifizierbare degradierte Produkte handelte.

5.2.3.54 Versuch zur Synthese von 1,3-Di(triethylsilylethynyl),2-(2-ethylhexyloxymethyl)-ferrocen

In 2-Ethylhexanol (15 mL) wird Natrium (0.04 g, 2.0 mmol) gelöst und anschließend **92** (1.19 g, 1.8 mmol) zugegeben. Die Suspension wird erwärmt und für 3 d bei 100 °C gerührt. Danach wird das Lösungsmittel abdestilliert und der erhaltene Rückstand chromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan/THF (10:1) als Laufmittel aufgetrennt.

Eine NMR-spektroskopische Analyse zeigte aber, dass es sich dabei um nicht identifizierbare degradierte Produkte handelte.

5.2.3.55 Synthese von Ferrocencarboxyaldehyd **93**

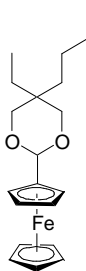
Ferrocen **12** (18.6 g, 100.0 mmol) wird langsam und in kleinen Portionen zu einer Mischung aus *N*-Methylformanilid (36.0 g, 266.0 mmol) und Phosphoroxychlorid (26.0 g, 169.5 mmol) gegeben. Die Mischung wird innerhalb einer Reaktionszeit von 3 d bei Raumtemperatur von Zeit zu Zeit mit einem Glasstab gerührt. Anschließend wird der Ansatz langsam in eine 0 °C kalte 20 %ige wässrige Natriumacetat-Lösung (350 mL) gegeben, 30 min. nachgerührt und danach mit Diethylether (4 x 250 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Fraktionen werden über K₂CO₃ getrocknet und danach die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der erhaltene Rückstand wird mit einer wässrigen Natriummetabisulfit-Lösung (32.0 g / 150 mL) umgesetzt, und der Ansatz für 2 h bei 0 °C nachgerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und mit einer wässrigen Natriummetabisulfit-Lösung (20.0 g / 100 mL) sowie mit Diethylether (bis keine braunen Brocken mehr erkennbar sind) gewaschen. Nachdem der Niederschlag an Luft getrocknet worden ist, wird dieser in kleine Portionen zu einer 0 °C kalten 15 %igen wässrigen Natriumcarbonat-Lösung (150 mL) gegeben. Dabei fällt ein Niederschlag aus, der abfiltriert wird. Es wird das Produkt **93** (17.4 g, 81.1 mmol, 81 %) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm]:

δ = 9.89 (s, 1 H, Cp-CHO), 4.73 (s, 2 H, Cp-H), 4.59 (s, 2 H, Cp-H), 4.21 (s, 5 H, Cp-H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm]:

δ = 193.6, 79.5, 73.3, 69.8.

5.2.3.56 Synthese von 5-Butyl-2-ferrocenyl-5-ethyl-[1,3]dioxan **94**

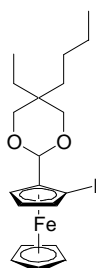
In Toluol (15 mL) werden **93** (700 mg, 3.30 mmol) und 2-Butyl-2-ethyl-propan-1,3-diol (560 mg, 3.50 mmol) gelöst. Nach Zugabe von *p*-Toluolsulfonsäure (53 mg, 0.30 mmol) und Molsieb (700 mg, 4 Å) wird der Ansatz auf 100 °C erwärmt und für 1 d bei dieser Temperatur gerührt. Nachdem der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird wasserfreies K₂CO₃ (100 mg, 0.70 mmol) zugegeben. Danach wird der Niederschlag abfiltriert und anschließend die flüchtigen Bestandteile des Filtrates abdestilliert. Der dabei erhaltene Rückstand wird an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester/Triethylamin (13:1:1) als Laufmittel chromatographisch gereinigt. Dabei wird das Produkt **94** (861 mg, 2.42 mmol, 74 %) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm]:

δ = 5.16 (d, 1 H, Acetal-CH), 4.13 (m, 2 H, Cp-H), 4.09 (s, 5 H, Cp-H), 4.04 (m, 2 H, Cp-H), 3.80 (m, 2 H, Acetal-CH₂), 3.43 (m, 2 H, Acetal-CH₂), 1.72-0.70 (m, 14 H, Alkyl-H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm]:

δ = 100.7, 86.3, 75.3, 75.1, 68.9, 68.0, 66.5, 34.9, 31.9, 30.2, 25.5, 25.2, 24.4, 23.7, 23.3, 14.3, 14.1, 7.8, 6.9.

5.2.3.57 Synthese von 5-Butyl-2-(2-iod-ferrocenyl)-5-ethyl-[1,3]dioxan **95**

In Diethylether (50 mL) wird **94** (1.78 g, 5.0 mmol) gelöst und bei -78 °C langsam mit *sec.*-BuLi (4.6 mL, 6.0 mmol, 1.3 M) versetzt. Anschließend wird die Lösung auf -20 °C aufgewärmt und für 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach erneuter Kühlung auf -78 °C

wird eine Lösung von 1,2-Diodethan (1.84 g, 6.5 mmol) in THF (10 mL) zugegeben. Das Kältebad wird nicht entfernt und der Ansatz somit sehr langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Im Anschluss daran wird eine gesättigte wässrige $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (25 mL) zugetropft, der Ansatz für 20 min. nachgerührt und danach werden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und danach die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der erhaltene Rückstand wird chromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan/Triethylamin (15:1) als Laufmittel aufgereinigt. Dabei erhält man das Produkt **95** (2.26 g, 4.7 mmol, 94 %).

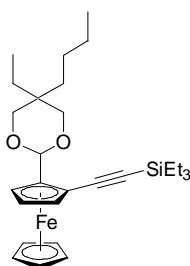
^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

δ = 5.19 (d, 1 H, Acetal-CH), 4.37 (m, 1 H, Cp-H), 4.32 (m, 1 H, Cp-H), 4.12 (m, 1 H, Cp-H), 4.09 (s, 5 H, Cp-H), 3.85 (m, 2 H, Acetal-CH₂), 3.47 (m, 2 H, Acetal-CH₂), 1.71-0.70 (m, 14 H, Alkyl-H).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

δ = 101.3, 86.4, 75.4, 75.1, 75.0, 72.0, 68.9, 66.4, 41.4, 34.9, 31.9, 30.3, 25.6, 25.2, 24.5, 23.7, 23.4, 14.3, 14.1, 7.9, 7.0.

5.2.3.58 Synthese von 5-Butyl-2-(2-triethylsilylethynyl-ferrocenyl)-5-ethyl-[1,3]dioxan **96**



In Diisopropylamin (50 mL) wird **95** (12.100 g, 25.0 mmol) gelöst und nacheinander Triethylsilylacetylen (5.4 mL, 4.200 g, 30.0 mmol) sowie $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$ (2 mol%, 0.351 g, 0.5 mmol) und CuI (4 mol%, 0.190 g, 1.0 mmol) zugegeben. Anschließend wird der Ansatz auf 86 °C erwärmt und für 20 h bei dieser Temperatur gerührt. Nachdem der Ansatz wieder auf Raumtemperatur abgekühlt worden ist, wird dieser mit Diethylether (50 mL) verdünnt und die festen Bestandteile werden abfiltriert. Der nach Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile erhaltene Rückstand wird an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester/Triethylamin (25:0.5:1) als Laufmittel aufgereinigt. Dabei erhält man das Produkt **96** (11.870 g, 24.0 mmol, 96 %).

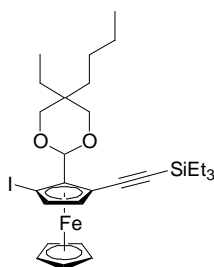
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 5.33$ (s, 1 H, Acetal-CH), 4.37 (m, 1 H, Cp-H), 4.33 (m, 1 H, Cp-H), 4.09 (m, 6 H, Cp-H),
3.80 (m, 2 H, Acetal-CH₂), 3.47 (m, 2 H, Acetal-CH₂), 1.69-0.54 (m, 29 H, Alkyl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 100.8, 91.5, 86.3, 75.5, 75.1, 71.8, 71.1, 68.9, 67.1, 64.5, 34.9, 31.9, 30.3, 25.5, 25.2, 24.5,$
23.7, 23.4, 14.3, 14.1, 7.8, 6.9, 4.8.

5.2.3.59 Synthese von 5-Butyl-2-(2-triethylsilylethynyl,5-iod-ferrocenyl)-5-ethyl-[1,3]dioxan **97**



In Diethylether (200 mL) wird **96** (10.0 g, 20.4 mmol) gelöst und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ langsam mit *sec.*-BuLi (18.8 mL, 24.5 mmol, 1.3 M) versetzt. Anschließend wird die Lösung auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ aufgewärmt und für 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach erneuter Kühlung auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wird eine Lösung von 1,2-Diodethan (7.5 g, 26.5 mmol) in THF (50 mL) zugegeben. Das Kältebad wird nicht entfernt und der Ansatz somit sehr langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Im Anschluss daran wird eine gesättigte wässrige $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (75 mL) zugetropft, der Ansatz für 20 min. nachgerührt und danach werden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit Diethylether (3 x 150 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und danach die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der erhaltene Rückstand wird chromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester/Triethylamin (25:0.5:1) als Laufmittel getrennt. Dabei wird das Produkt **97** (4.1 g, 6.6 mmol, 33 %) erhalten.

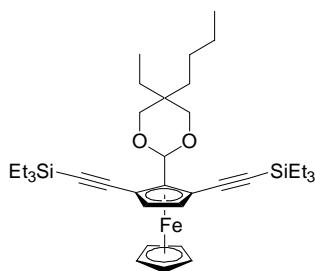
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 5.35$ (d, 1 H, Acetal-CH), 4.36 (m, 2 H, Cp-H), 4.11 (s, 5 H, Cp-H),
3.79 (m, 2 H, Acetal-CH₂), 3.47 (m, 2 H, Acetal-CH₂), 1.66-0.53 (m, 29 H, Alkyl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 100.4, 90.0, 86.5, 76.3, 76.0, 75.7, 75.4, 74.0, 72.9, 72.5, 65.5, 34.8, 31.9, 30.0, 25.5, 25.2,$
24.5, 23.7, 23.4, 14.3, 14.1, 7.8, 6.9, 4.6.

5.2.3.60 Synthese von 5-Butyl-2-[2,5-di(triethylsilylethynyl)-ferrocenyl]-5-ethyl-[1,3]dioxan **98**



In Diisopropylamin (10 mL) wird **97** (4.110 g, 6.600 mmol) gelöst und nacheinander Triethylsilylacetylen (1.3 mL, 1.019 g, 7.270 mmol) sowie $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$ (2 mol%, 0.093 g, 0.132 mmol) und CuI (4 mol%, 0.050 g, 0.264 mmol) zugegeben. Anschließend wird der Ansatz auf 86 °C erwärmt und für 20 h bei dieser Temperatur gerührt. Nachdem der Ansatz wieder auf Raumtemperatur abgekühlt worden ist, wird dieser mit Diethylether (10 mL) verdünnt und die festen Bestandteile werden abfiltriert. Der nach Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile erhaltene Rückstand wird an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester/Triethylamin (25:0.5:1) als Laufmittel aufgereinigt. Dabei erhält man das Produkt **96** (3.780 g, 5.972 mmol, 91 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

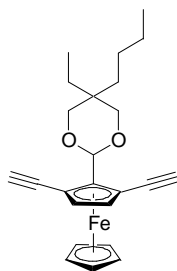
δ = 5.40 (d, 1 H, Acetal-CH), 4.31 (s, 2 H, Cp-H), 4.10 (s, 5 H, Cp-H),

3.84 (m, 2 H, Acetal-CH₂), 3.43 (m, 2 H, Acetal-CH₂), 1.76-0.53 (m, 29 H, Alkyl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

δ = 100.6, 89.3, 83.3, 75.7, 75.5, 73.1, 65.5, 34.7, 31.9, 30.0, 25.5, 25.1, 24.4, 23.6, 23.2, 14.5, 14.1, 7.7, 6.8, 4.6.

5.2.3.61 Synthese von 5-Butyl-2-(2,5-diethynyl-ferrocenyl)-5-ethyl-[1,3]dioxan **99**



In THF (40 mL) wird **98** (3.8 g, 6.0 mmol) gelöst und mit einer Lösung von TBAF (4.5 g, 14.4 mmol) in THF (20 mL) versetzt. Nachdem der Ansatz für 1 h bei Raumtemperatur gerührt worden ist, werden sämtliche flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der erhaltene Rückstand wird an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester/Triethylamin (15:0.5:1) als Laufmittel aufgereinigt. Dabei erhält man das Produkt **99** (1.6 g, 3.9 mmol, 65 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 5.42$ (d, 1 H, Acetal-CH), 4.42 (s, 2 H, Cp-H), 4.16 (s, 5 H, Cp-H),

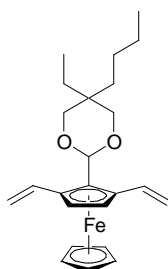
3.90 (m, 2 H, Acetal-CH₂), 3.55 (m, 2 H, Acetal-CH₂), 2.77 (d, 2 H, Cp-C \equiv CH),

1.86 - 0.74 (m, 14 H, Alkyl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 99.7, 88.7, 80.5, 76.2, 75.7, 75.4, 72.9, 72.2, 64.3, 34.9, 31.9, 30.2, 25.5, 24.9, 24.5, 23.7, 23.3, 14.3, 14.1, 7.8, 6.9$.

5.2.3.62 Versuch zur Synthese von 5-Butyl-2-(2,5-divinyl-ferrocenyl)-5-ethyl-[1,3]dioxan



In *n*-Pentan (40 mL) wird **99** (162 mg, 0.4 mmol) gelöst und der Lindlar-Katalysator (80 mg, Pd 5.0 % / Pb 3.5 % auf CaCO_3) zugegeben. Nach Anlegen eines H_2 -Drucks (1.5 bar) wird die Suspension bei Raumtemperatur für 2 d gerührt. Danach wird der H_2 -Druck erhöht (5.0 bar) und der Ansatz für weitere 2 d bei Raumtemperatur gerührt.

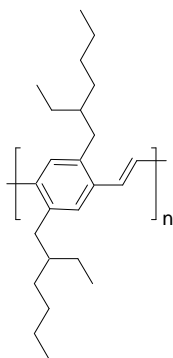
Bei einer durchgeführten DC-Reaktionskontrolle waren drei Substanzflecken vorhanden. Diese lagen so dicht beieinander, dass es keine Möglichkeit zur chromatographischen Trennung gab. Aus diesem Grund wurde die Reaktion abgebrochen.

5.2.4 ADMET-Polymerisationen

5.2.4.1 Beschreibung eines typischen Ansatzes am Beispiel der Synthese von Poly[2,5-di(2-ethylhexyl)-*p*-phenylen-vinyl] **49**

Das Monomer **19** (106 mg, 0.300 mmol) wird in ein Schlenkrohr eingewogen und mehrfach entgast. Nach Zugabe der Grela-Katalysatorstammlösung (1 mol%, 2 mg, 0.003 mmol) in 1,2,4-Trichlorbenzol (1.5 mL) wird der Magnetrührer eingeschaltet und ein Unterdruck (20 mbar) angelegt. Anschließend wird der Ansatz auf die Reaktionstemperatur erwärmt und für 3 d gerührt. Nachdem der Ansatz wieder auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird zunächst zum besseren Lösen des Polymers Toluol (5 mL) zugegeben und schließlich zum Quenchen der Reaktion Ethylvinylether (0.2 mL). Die Lösung wird für 1 h nachgerührt und anschließend über eine mit Kieselgel gefüllte Pasteurpipette (ca. 2 cm Kieselgel) in Aceton (150 mL) getropft. Das ausgefallene Polymer **49** wird abfiltriert und mit Aceton (50 mL) gewaschen. Für materialwissenschaftliche Untersuchungen wird das Produkt gegebenenfalls durch eine anschließende Soxhlet-Extraktion mit Aceton weiter aufgereinigt.

Zu den genauen Reaktionsbedingungen und zur Charakterisierung der jeweiligen Produkte siehe entsprechende Kapitel.

5.2.4.1.1 Poly[2,5-di(2-ethylhexyl)-*p*-phenylen-vinylen] 49

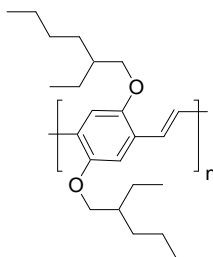
Ausbeute (90 – 95 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 7.41$ (br, 2 H, Aryl-H), 7.27 (br, 2 H, Vinyl-H), 2.70 (br, 4 H, Aryl-CH₂-),
 1.61 (br, 2 H, -CH-Alkyl), 1.30 (br, 16 H, Alkyl-H), 0.90 (br, 12 H, -CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 137.4, 135.4, 127.9, 126.8, 40.3, 37.9, 32.6, 28.9, 25.7, 23.1, 14.1, 11.0$.

5.2.4.1.2 Poly[2,5-di(2-ethylhexyloxy)-*p*-phenylen-vinylen] 56

Ausbeute (20 – 91 %).

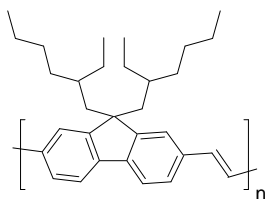
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 7.46$ (br, 2 H, Vinyl-H), 7.14 (br, 2 H, Aryl-H), 3.89 (br, 4 H, Aryl-CH₂-),
 1.76 (br, 2 H, -CH-Alkyl), 1.61 - 1.20 (m, 16 H, Alkyl-H), 0.90 (m, 12 H, -CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 150.1, 130.5, 121.5, 109.4, 70.7, 38.8, 29.7, 28.2, 23.3, 22.1, 13.1, 10.4$.

5.2.4.1.3 Poly[9,9-di(2-ethylhexyl)-fluorenyl-2,7-vinylen] **60**



Ausbeute (91 – 95 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

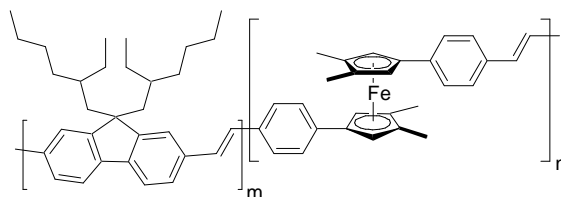
$\delta = 7.60$ (br, 2 H, Aryl-H), 7.49 (br, 4 H, Aryl-H), 7.18 (br, 2 H, Vinyl-H),

2.10 (br, 4 H, Aryl-CH₂-), 0.84 - 0.50 (m, 30 H, Alkyl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 151.3, 140.7, 136.1, 128.5, 125.8, 121.8, 119.8, 54.7, 44.6, 34.7, 33.7, 28.1, 27.1, 22.7, 14.0, 10.3$.

5.2.4.2 Synthese des Ferrocen-Fluorenylvinylen-Copolymers **70**



Die Comonomere **21** (177.0 mg, 0.400 mmol) und **69** (44.5 mg, 0.100 mmol) werden in ein Schlenkrohr eingewogen und mehrfach entgast. Nach Zugabe der Grela-Katalysatorstammlösung (1 mol%, 3.5 mg, 0.005 mmol) in 1,2,4-Trichlorbenzol (5 mL) wird der Magnetrührer eingeschaltet und ein Unterdruck (20 mbar) angelegt. Anschließend wird der Ansatz auf 55 °C erwärmt und für 3 d gerührt. Nachdem der Ansatz wieder auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird zum Quenchen der Reaktion Ethylvinylether (0.2 mL) zugegeben. Die Lösung wird für 1 h nachgerührt und anschließend über eine mit Kieselgel gefüllte Pasteurpipette (ca. 2 cm Kieselgel) in Aceton (150 mL) getropft. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, mit Aceton (50 mL) gewaschen und für 18 h durch eine Soxhlet-Extraktion mit Aceton weiter aufgereinigt. Dabei wird das Produkt **70** (190.0 mg, 0.457 mmol, 92 %) erhalten.

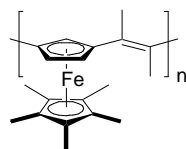
^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 7.67$ (br, 4 H, Aryl-H), 7.52 (br, 8 H, Aryl-H), 7.42 (br, 4 H, Aryl-H),
 7.19 (br, 4 H, Vinyl-H), 4.18 (br, 2 H, Cp-H), 2.16 (br, 8 H, Aryl- CH_2 -),
 1.51 (br, 6 H, Cp- CH_3), 0.86 - 0.50 (m, 60 H, Alkyl-H).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm]:

$\delta = 151.3, 140.7, 136.0, 128.5, 126.4, 125.7, 125.5, 121.8, 119.8, 84.8, 69.2, 54.7, 44.7, 34.7,$
 $33.7, 28.1, 27.1, 22.7, 14.1, 11.6, 10.3.$

5.2.4.3 Versuche zur ADMET-Polymerisation von 1,3-Diisopropenyl-1',2',3',4',5'-pentamethyl-ferrocen **77**



Das Monomer **77** (134.0 mg, 0.400 mmol) wird in ein Schlenkrohr eingewogen und mehrfach entgast. Nach Zugabe der Grela-Katalysatorstammlösung (2 mol%, 6.8 mg, 0.008 mmol) in 1,2,4-Trichlorbenzol (1 mL) wird der Magnetrührer eingeschaltet und ein Unterdruck (20 mbar) angelegt. Anschließend wird der Ansatz auf 75 °C erwärmt und für 3 d gerührt. Nachdem der Ansatz wieder auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in wenig Dichlormethan gelöst und über eine mit Kieselgel gefüllte Pasteurpipette (ca. 2 cm Kieselgel) filtriert.

Dabei erhält man nach Abdestillieren des Dichlormethans das Edukt **77** zurück.

Auch bei einer Erhöhung der Konzentration der Grela-Katalysatorstammlösung (5 mol%) sowie bei der Verwendung des Katalysators IMes-G-II **3** wurde das Edukt **77** reisoliert.

5.2.5 Versuche zur chemischen Oxidation des Ferrocen-Fluorenylvinyl- Copolymers 70

In Dichlormethan (100 mL) wird **70** (41.5 mg 0.1 mmol) gelöst und anschließend das Oxidationsmittel ($\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$: 36.1 mg, 0.1 mmol; $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$: 25.7 mg, 0.1 mmol; TCNQ : 20.4 mg, 0.1 mmol) zugegeben.

Zur quantitativen Untersuchung der Emissions- und Absorptionsspektren wird die Lösung anschließend auf 10^{-5} M verdünnt.

6 Literaturverzeichnis

- [1] G. Horowitz, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 365.
- [2] F. Garnier, G. Horowitz, X. H. Peng, D. Fichou, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 592.
- [3] J. J. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Nature* **1995**, *376*, 498.
- [4] H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 1924.
- [5] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. MacKay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539.
- [6] Y. H. Kim, J. H. Ahn, D. C. Shin, S. K. Kwon, *Polymer* **2004**, *45*, 2525.
- [7] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 402.
- [8] BMBF Pressemitteilung, Nr. 154 / 2006.
- [9] A. R. Brown, D. D. C. Bradley, P. L. Burn, J. H. Burroughes, R. H. Friend, N. Greenham, A. B. Holmes, A. Kraft, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *61*, 2793.
- [10] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 15.
- [11] Y. Z. Lee, X. Chen, S. A. Chen, P. K. Wei, W. S. Fann, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2296.
- [12] S. H. Chen, A. C. Su, Y. F. Huang, C. H. Su, G. Y. Peng, S. A. Chen, *Macromolecules* **2002**, *35*, 4229.
- [13] J. D. Stenger-Smith, R. W. Lenz, G. Wegner, *Polymer* **1989**, *30*, 1048.
- [14] J. Hou, B. Fan, L. Huo, C. He, C. Yang, Y. Li, *J. Polym. Sci. Part A* **2005**, *43*, 1279.
- [15] Y. Kim, T. M. Swager, *Chem. Commun.* **2005**, 372.
- [16] Z. Peng, J. Zhang, B. Xu, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5162.
- [17] J. A. Microyanidis, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1865.
- [18] R. A. Wessling, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **1985**, *72*, 55.
- [19] H. G. Gilch, W. L. Wheelwright, *J. Polym. Sci. A-1* **1966**, *4*, 1337.
- [20] R. N. McDonald, T. W. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4669.
- [21] S. Pfeifer, H. H. Hörhold, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1870.
- [22] Z. Bao, Y. Chen, R. Cai, L. Yu, *Macromolecules* **1993**, *26*, 5281.
- [23] M. Brende, A. Greiner, W. Heitz, *Macromol. Chem.* **1990**, *191*, 1083.
- [24] Y. Pang, J. Li, B. Hu, F. E. Karasz, *Macromolecules* **1998**, *31*, 6730.
- [25] F. Koch, W. Heitz, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1531.
- [26] V. P. Conticello, D. C. Gin, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9708.

- [27] E. Thorn-Csányi, H. D. Höhnk, *J. Mol. Catal.* **1992**, 76, 101.
- [28] E. Thorn-Csányi, K. P. Pflug, *J. Mol. Catal.* **1994**, 90, 96.
- [29] E. Thorn-Csányi, P. Kraxner, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, 16, 147.
- [30] E. Thorn-Csányi, P. Kraxner, *Macromol Chem. Phys.* **1997**, 198, 3827.
- [31] E. Thorn-Csányi, P. Kraxner, A. Strachota, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, 19, 223.
- [32] E. Thorn-Csányi, R. Peetz, A. Strachota, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204, 1439.
- [33] K. B. Wagener, G. W. Oakley, *Macromol Chem. Phys.* **2005**, 206, 15.
- [34] E. Thorn-Csányi, R. Peetz, V. Sinnwell, *J. Mol. Catal. A* **2006**, 254, 165.
- [35] K. Nomura, Y. Miyamoto, H. Morimoto, Y. Geerts, *J. Polym. Sci: Part A* **2005**, 43, 6177.
- [36] N. Calderon, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 34, 3327.
- [37] H. S. Eleuterio, *J. Mol. Catal.* **1991**, 65, 55.
- [38] W. L. Truett, D. R. Johnson, I. M. Robinson, B. P. Montague, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 2337.
- [39] G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mozzanti, *Makromol. Chem.* **1963**, 69, 163.
- [40] G. Natta, G. Dall'Asta, I. W. Bassi, G. Carella, *Macromol. Chem.* **1966**, 91, 87.
- [41] J. L. Herisson, Y. Chauvin, *Macromol. Chem.* **1971**, 141, 161.
- [42] T. J. Katz, J. McGinnis, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1592.
- [43] R. H. Grubbs, D. D. Carr, C. Hoppin, P. L. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3265.
- [44] R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. Di Mare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3875.
- [45] R. R. Schrock, R. T. Depue, J. Feldman, K. B. Yap, D. C. Yang, W. M. Davis, L. Park, M. Di Mare, M. Schofield, J. Anhaus, E. Walborsky, E. Evitt, C. Kruger, P. Betz, *Organometallics* **1990**, 9, 2262.
- [46] S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9858.
- [47] P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 2039.
- [48] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 100.
- [49] T. A. Kirkland, D. M. Lynn, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 9904.
- [50] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 18.
- [51] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, W. Marshall, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2062.
- [52] J. Huang, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, 18, 2370.
- [53] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39.
- [54] V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4200.

- [55] R. Dorta, E. D. Stevens, N. M. Scott, C. Costabile, L. Cavallo, C. D. Hoff, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2485.
- [56] M. Scholl, S. Ding, W. C. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953.
- [57] T. Weskamp, F. J. Kohl, A. Wolfgang, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *582*, 362.
- [58] J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674.
- [59] M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247.
- [60] S. H. Hong, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7414.
- [61] M. S. Sanford, M. Ulman, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 749.
- [62] M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543.
- [63] J. S. Kingsbury, J. P. Harrity, P. J. Bonitatebus, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791.
- [64] S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168.
- [65] S. J. Connon, A. Dunne, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3835.
- [66] H. Wakamatsu, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2403.
- [67] K. Grela, S. Harutyunyan, A. Michrowska, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4038.
- [68] A. Michrowska, R. Bujok, S. Harutyunyan, V. Sashuk, G. Dolgonos, K. Grela, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9318.
- [69] H. G. Schmalz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1981.
- [70] A. Fürstner, *Top. Catal.* **1997**, *4*, 285.
- [71] I. C. Stewart, T. Ung, A. A. Pletnev, J. M. Berlin, R. H. Grubbs, Y. Schrodi, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1589.
- [72] S. Hölder, S. Blechert, *Synlett* **1996**, 505.
- [73] M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2124.
- [74] M. F. Schneider, N. Lucas, J. Velder, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 257.
- [75] C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 2903.
- [76] M. R. Buchmeiser, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1565.
- [77] Z. Wu, A. D. Benedicto, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **1993**, *26*, 4975.
- [78] C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3025.
- [79] A. Hafner, A. Mühlebach, P. A. van der Schaaf, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2213.
- [80] A. Mutch, M. Leconte, F. Lefebvre, J. M. Basset, *J. Mol. Catal. A* **1998**, *133*, 191.

- [81] Verkaufsprospekt der Firma Degussa, Vestenamer.
- [82] S. Blechert, S. J. Connon, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1944.
- [83] A. K. Chatterjee, T. L. Choi, D. P. Sanders, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11360.
- [84] T. W. Baughman, K. B. Wagener, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *176*, 1.
- [85] J. E. Schwendeman, A. C. Church, K. B. Wagener, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 597.
- [86] K. B. Wagener, J. M. Boncella, J. G. Nel, R. P. Duttweiler, M. A. Hillmyer, *Macromol. Chem.* **1990**, *191*, 365.
- [87] K. B. Wagener, J. G. Nel, J. Konzelman, J. M. Boncella, *Macromolecules* **1990**, *23*, 5155.
- [88] K. B. Wagener, J. M. Boncella, J. G. Nel, *Macromolecules* **1991**, *24*, 2649.
- [89] K. B. Wagener, K. R. Brzezinska, *Macromolecules* **1991**, *24*, 5273.
- [90] S. H. Joo, Y. K. Yun, J. I. Jin, *Macromolecules* **2000**, *33*, 6704.
- [91] K. B. Wagener, J. T. Patton, *Macromolecules* **1993**, *26*, 249.
- [92] P. S. Wolfe, K. B. Wagener, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 305.
- [93] J. D. Portmess, K. B. Wagener, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1996**, *34*, 1353.
- [94] K. B. Wagener, D. W. Smith, *Macromolecules* **1991**, *24*, 2649.
- [95] A. C. Church, J. H. Pawlow, K. B. Wagener, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 32.
- [96] K. R. Brzezinska, R. Schitter, K. B. Wagener, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2000**, *38*, 1544.
- [97] K. B. Wagener, D. W. Smith, *Macromolecules* **1991**, *24*, 6073.
- [98] D. W. Smith, K. B. Wagener, *Macromolecules* **1993**, *26*, 1633.
- [99] P. S. Wolfe, K. B. Wagener, *Macromolecules* **1999**, *32*, 7961.
- [100] F. J. Gomez, K. B. Wagener, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *592*, 271.
- [101] P. S. Wolfe, F. J. Gomez, K. B. Wagener, *Macromolecules* **1997**, *30*, 714.
- [102] H. R. Allcock, E. C. Kellam, M. A. Hofmann, *Macromolecules* **2001**, *34*, 5140.
- [103] H. R. Allcock, E. C. Kellam, *Macromolecules* **2002**, *35*, 40.
- [104] R. D. Archer, *Inorganic and Organometallic Polymers*, Wiley-VCH, **2001**.
- [105] I. Manners, *Synthetic Metal-Containing Polymers*, Wiley-VCH, **2004**.
- [106] P. Nguyen, P. Gomez-Elipse, I. Manners, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1515.
- [107] P. G. Pickup, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1641.
- [108] B. J. Holliday, T. M. Swager, *Chem. Commun.* **2005**, 23.
- [109] D. Tyler McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2537.
- [110] P. R. Kingsborough, T. M. Swager, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1100.

- [111] T. Shioya, T. M. Swager, *Chem. Commun.* **2002**, 1364.
- [112] B. J. Holliday, T. B. Stanford, T. M. Swager, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5649.
- [113] P. R. Kingsborough, T. M. Swager, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 872.
- [114] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, **1995**.
- [115] Z. Peng, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3777.
- [116] K. Y. K. Man, H. L. Wong, W. K. Chan, C. Y. Kwong, A. B. Djurisic, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 365.
- [117] E. Holder, B. M. W. Langeveld, U. S. Schubert, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1109.
- [118] A. J. Sandee, C. K. Williams, N. R. Evans, J. E. Davies, C. E. Boothby, A. Köhler, R. H. Friend, A. B. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7041.
- [119] Q. Hou, Y. Zhang, F. Li, J. Peng, Y. Cao, *Organometallics* **2005**, *24*, 4509.
- [120] R. D. A. Hudson, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637-639, 47.
- [121] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039.
- [122] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125.
- [123] E. W. Neuse, L. Bednarik, *Macromolecules* **1979**, *12*, 187.
- [124] T. Yamamoto, K. Senechika, A. Yakamoto, M. Katado, I. Motoyama, H. Sano, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *73*, 75.
- [125] T. Hirao, M. Kurashina, K. Aramaki, H. Nishihara, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2929.
- [126] T. Itoh, H. Saitoh, S. Iwatsuki, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1995**, *33*, 1589.
- [127] A. M. Buretea, T. D. Tilley, *Organometallics* **1997**, *16*, 1507.
- [128] H. Scholl, K. Sochaj, *Electrochimica Acta*, **1991**, *36*, 689.
- [129] I. Murase, T. Ohnishi, T. Noguchi, M. Hirooka, *Polym. Commun.* **1994**, *25*, 327.
- [130] R. W. Heo, F. B. Somoza, T. R. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1621.
- [131] R. W. Heo, T. R. Lee, *Polym. Prep.* **1998**, *39*, 169.
- [132] R. W. Heo, J. S. Park, J. T. Goodson, G. C. Claudio, M. Takenaga, T. A. Albright, T. R. Lee, *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 7225.
- [133] R. W. Heo, J. S. Park, T. R. Lee, *Macromolecules* **2005**, *38*, 2564.
- [134] C. E. Stanton, T. R. Lee, R. H. Grubbs, N. S. Lewis, J. K. Pudelski, M. R. Callstrom, M. S. Erickson, M. L. McLaughlin, *Macromolecules* **1995**, *28*, 8713.
- [135] R. Knapp, M. Rehahn, *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **1993**, *13*, 451.
- [136] R. Knapp, U. Velten, M. Rehahn, *Polymer* **1998**, *39*, 5827.
- [137] R. Gooding, C. P. Lillya, C. W. Chien, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 151.

- [138] A. S. Gamble, J. T. Patton, J. M. Boncella, *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **1993**, *13*, 109.
- [139] M. Bochmann, J. Lu, R. D. Cannon, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *518*, 97.
- [140] S. L. Ingham, M. S. Kahn, J. Lewis, N. J. Long, P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *470*, 153.
- [141] T. Yamamoto, T. Morikita, T. Maruyama, *Macromolecules* **1997**, *30*, 5390.
- [142] T. Morikita, T. Maruyama, T. Yamamoto, K. Kubota, M. Katada, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *269*, 310.
- [143] Y. Zhu, M. O. Wolf, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2995.
- [144] Y. Zhu, M. O. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10121.
- [145] H. Plenio, J. Hermann, J. Leukel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 2063.
- [146] H. Plenio, J. Hermann, A. Schring, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1820.
- [147] L. Delaude, M. Szypa, A. Demonceau, A. F. Noels, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 749.
- [148] L. Jafarpou, S. P. Nolan, *Organometallics* **2000**, *19*, 2055.
- [149] A. Fürstner, L. Ackermann, B. Gabor, R. Goddard, C. W. Lehmann, R. Mynott, F. Stelzer, O. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3236.
- [150] K. Vehlow, S. Maechling, S. Blechert, *Organometallics* **2006**, *25*, 25.
- [151] N. Ledoux, B. Allaert, S. Pattyn, H. Vander Mierde, C. Vercaemst, F. Verpoort, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4654.
- [152] J. J. Van Veldhuizen, J. E. Campbell, R. E. Giudici, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6877.
- [153] P. de Frémont, N. M. Scott, E. D. Stevens, T. Ramnial, O. C. Lightbody, C. L. B. Macdonald, J. A. C. Clyburne, C. D. Albernethy, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, *24*, 6301.
- [154] A. Kiyomori, J. F. Marcoux, S. L. Buchwald, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2657.
- [155] R. Hosseinzadeh, M. Tajbakhsh, M. Alikarami, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5203.
- [156] L. R. Moore, S. M. Cooks, M. S. Anderson, H. J. Schanz, S. T. Griffin, R. D. Rogers, M. C. Kirk, K. H. Shaughnessy, *Organometallics* **2006**, *25*, 5151.
- [157] M. Rehahn, A. D. Schlüter, W. J. Feast, *Synthesis* **1988**, 386.
- [158] N. Kuhnert, G. M. Rossignolo, A. Lopez-Periago, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 1157.
- [159] H. Firouzabadi, N. Iranpoor, B. Karimi, *Synlett* **1999**, *3*, 321.
- [160] H. Gilman, R. L. Bebb, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 109.
- [161] L. S. Chen, G. J. Chen, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *193*, 283.

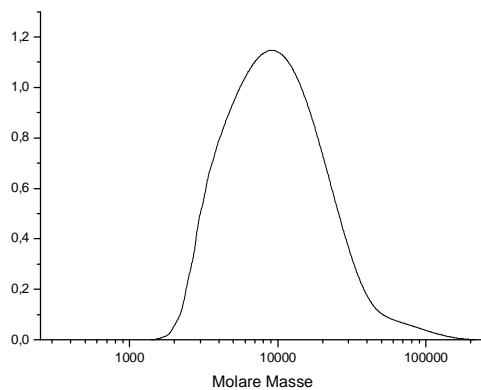
- [162] M. D. Lechner, K. Gerke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Verlag, **1996**.
- [163] E. Thorn-Csányi, P. Kraxner, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 3827.
- [164] T. Ritter, A. Hejl, A. G. Wenzel, T. W. Funk, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2006**, *25*, 5740.
- [165] M. Rehahn, A. D. Schlüter, *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **1990**, *11*, 375.
- [166] Y. Sonoda, K. Kaeriyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 853.
- [167] A. Fkyerat, G. M. Dubin, R. Tabacchi, *Helv. Chim. Acta.* **1999**, *82*, 1418.
- [168] C. Weder, M. S. Wrighton, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5157.
- [169] M. Rehahn, A. D. Schlüter, G. Wegner, *Macromol. Chem.* **1990**, *191*, 1991.
- [170] D. Neher, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1365.
- [171] U. Scherf, E. J. W. List, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 477.
- [172] J. Jo, C. Chi, S. Höger, G. Wegner, D. Y. Yoon, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2681.
- [173] J. Ding, M. Day, G. Robertson, J. Roovers, *Macromolecules* **2002**, *35*, 3483.
- [174] C. L. Gettinger, A. J. Heeger, J. M. Drake, D. J. Pine, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 1673.
- [175] X. Wu, G. Shi, F. Chen, S. Han, J. Peng, *J. Polym. Sci.: Part A* **2004**, *42*, 3049.
- [176] E. Peeters, A. M. Ramos, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 9445.
- [177] J. Jo, C. Chi, S. Höger, G. Wegner, D. Y. Yoon, *Chem. Eur. J.* **2005**, *10*, 2681.
- [178] Z. Wang, K. Chen, H. Tian, *Chem. Lett.* **1999**, 423.
- [179] R. Martinez, I. Ratera, A. Tarraga, P. Molina, J. Vaciána, *Chem. Commun.* **2006**, 3809.
- [180] S. Fery-Forgues, B. Delavaux-Nicot, *J. Photochem. Photobiol. A :Chemistry* **2000**, *132*, 137.
- [181] W. Steffen, U. H. F. Bunz, *Macromolecules* **2000**, *33*, 9518.
- [182] T. H. Barr, W. E. Watts, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *15*, 177.
- [183] K. Schlögl, W. Steyrer, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *6*, 399.
- [184] R. Knapp, M. Rehahn, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *452*, 235.
- [185] M. D. Blanchard, R. P. Hughes, T. E. Concolino, A. L. Rheingold, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1604.
- [186] H. Plenio, S. Jüngling, R. Mülhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *460*, 191.
- [187] B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH, **2001**.
- [188] K. D. Ley, K. S. Schanze, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 287.
- [189] C. U. Pittman, B. Suryanarayanan, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7916.

- [190] C. Pichon, B. Odell, J. Brown, *Chem. Commun.* **2004**, 598.
- [191] N. Lenze, B. Neumann, A. Salmon, A. Stammmler, H. G. Stammmler, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 619, 74.
- [192] M. Fischer, B. Aebi, P. Bönzli, S. Grillo, M. Neuenschwandner, *Helv. Chim. Acta.* **1999**, 82, 1521.
- [193] T. Ritter, A. Hejl, A. G. Wenzel, T. W. Funk, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2006**, 25, 5740.
- [194] D. M. Fenton, M. J. Hurwitz, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 1646.
- [195] D. M. Fenton, M. J. Hurwitz, *C. A.* **1966**, 65, 13900h.
- [196] K. J. Stone, R. D. Little, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 1849.
- [197] E. E. Bunuel, L. Valle, J. M. Manriquez, *Organometallics* **1985**, 4, 1680.
- [198] J. M. Manriquez, E. E. Bunuel, B. Oelckers, *Inorg. Synth.* **1997**, 31, 214.
- [199] E. E. Bunuel, L. Valle, N. L. Jones, P. J. Carrol, C. Barra, M. Gonzales, N. Munoz, G. Visconti, A. Aizman, J. M. Manriquez, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6596.
- [200] G. E. Herberich, U. Englert, B. Ganter, C. Lamertz, *Organometallics* **1996**, 15, 5236.
- [201] G. E. Herberich, B. Ganter, *Organometallics* **1997**, 16, 522.
- [202] G. E. Herberich, A. Gaffke, H. J. Eckenrath, *Organometallics* **1998**, 17, 5931.
- [203] D. Catheline, D. Astruc, *Organometallics* **1984**, 3, 1094.
- [204] K. Jonas, P. Klusmann, R. Goddard, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50 b, 394.
- [205] R. L. Pruett, *C. A.* **1967**, 67, 64547z.
- [206] K. Wang, S. Munoz, L. Zhang, R. Castro, A. E. Kaifer, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6707.
- [207] C. Glidewell, B. J. L. Royles, D. M. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 527, 259.
- [208] D. Lednicer, C. R. Hauser, *Org. Synth.* **1960**, 40, 31.
- [209] T. Sammakia, H. A. Latham, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 6002.
- [210] A. Köllhofer, T. Pullmann, H. Plenio, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1086.
- [211] A. P. Guzikowski, A. P. Tamiz, M. Acosta-Burrue, S. Hong-Bae, S. X. Kai, J. E. Hawkinson, J. F. W. Keana, S. R. Kesten, C. T. Shipp, M. Tran, E. R. Whitemore, R. M. Woodward, J. L. Wright, Z. L. Zhou, *J. Med. Chem.* **2000**, 43, 984.
- [212] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 50, 4467.
- [213] K. Tanaka, T. Hiratsuka, S. Ohba, M. R. Naimi-Jamal, G. Kaupp, *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, 16, 905.

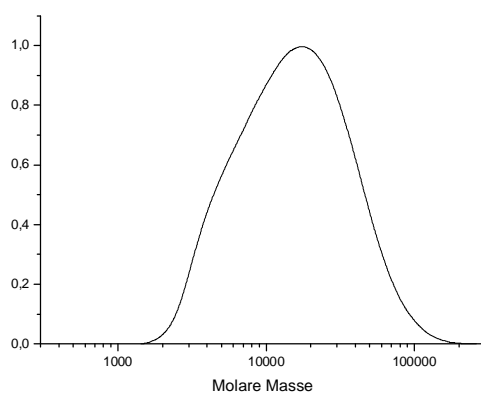
- [214] A. Streitweiser, C. H. Heathcock, E. M. Kosower, *Organische Chemie*, VCH-Weinheim, **1994**.
- [215] S. Setayesh, U. H. F. Bunz, *Organometallics* **1996**, 15, 5470.
- [216] A. F. Neto, J. Miller, V. F. de Andrade, S. Y. Fujimoto, M. M. de Freitas Afonso, F. C. Archanjo, V. A. Darin, M. L. A. e Silva, A. D. L. Borges, G. D. Ponte, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 209.
- [217] K. Nomura, H. Morimoto, Y. Imanishi, Z. Ramhani, Y. Geerts, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2001**, 39, 2463.

7 GPC-Kurven

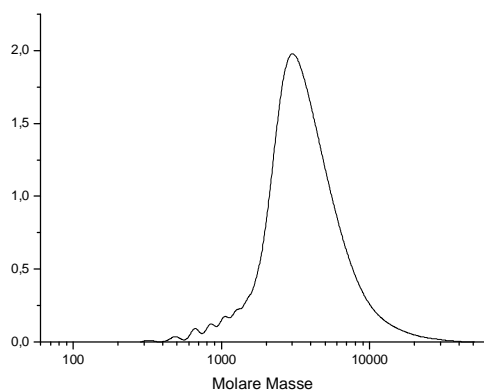
7.1 GPC-Kurven des Poly[2,5-di(2-ethylhexyl)-*p*-phenylen-vinyl]s 49



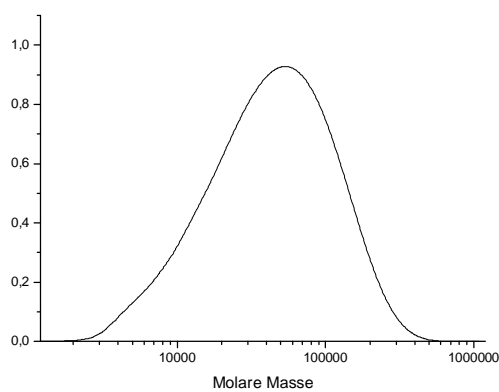
Katalysator	Katalysator-konzentration [mol%]	Lösungsmittel	Monomer-konzentration [M]	Temp. [°C]	Zeit [d]	M _n [10 ³]	M _w /M _n	P _n
(SiMes-G-II)	4	1,2-Dichlorbenzol	0.20	70	3	9.7	2.2	30



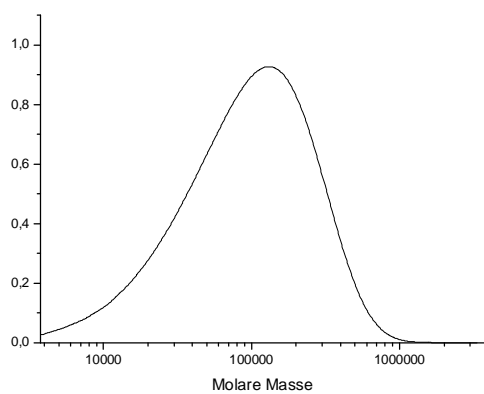
Katalysator	Katalysator-konzentration [mol%]	Lösungsmittel	Monomer-konzentration [M]	Temp. [°C]	Zeit [d]	M _n [10 ³]	M _w /M _n	P _n
(SiMes-G-II)	1	1,2-Dichlorbenzol	0.20	70	3	21.5	2.0	66



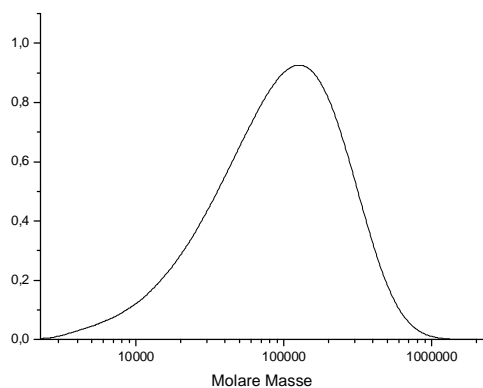
Katalysator	Katalysator-konzentration [mol%]	Lösungsmittel	Monomer-konzentration [M]	Temp. [°C]	Zeit [d]	M _n [10 ³]	M _w /M _n	P _n
(SiMes-G-II)	1	1,2-Dichlorbenzol	0.25	70	3	5.8	1.5	18



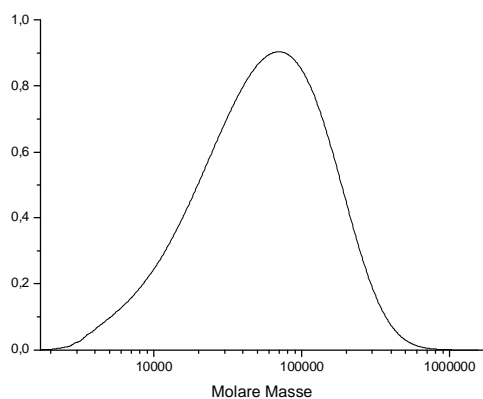
Katalysator	Katalysator-konzentration [mol%]	Lösungsmittel	Monomer-konzentration [M]	Temp. [°C]	Zeit [d]	M _n [10 ³]	M _w /M _n	P _n
Grela	1	3,4-Dichlortoluol	0.2	45	3	24.9	2.4	76



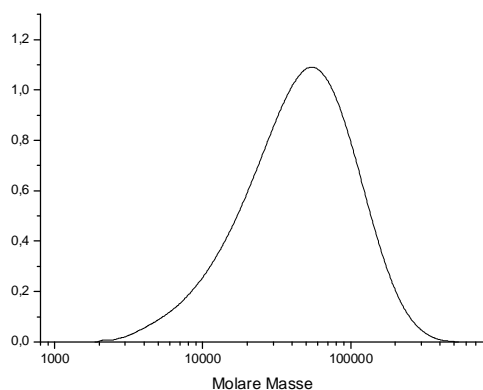
Katalysator	Katalysator-konzentration [mol%]	Lösungsmittel	Monomer-konzentration [M]	Temp. [°C]	Zeit [d]	M _n [10 ³]	M _w /M _n	P _n
Grela	1	3,4-Dichlortoluol	0.2	55	3	47.4	2.8	145



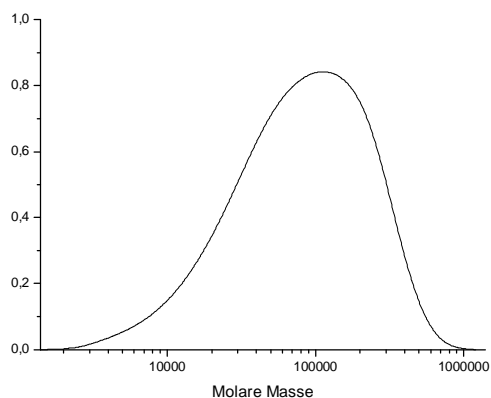
Katalysator	Katalysator-konzentration [mol%]	Lösungsmittel	Monomer-konzentration [M]	Temp. [°C]	Zeit [d]	M _n [10 ³]	M _w /M _n	P _n
Grela	1	3,4-Dichlortoluol	0.2	65	3	56.7	3.2	174



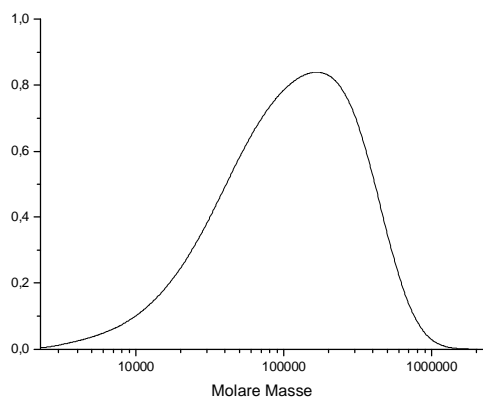
Katalysator	Katalysator-konzentration [mol%]	Lösungsmittel	Monomer-konzentration [M]	Temp. [°C]	Zeit [d]	M _n [10 ³]	M _w /M _n	P _n
Grela	1	3,4-Dichlortoluol	0.2	75	3	67.8	3.3	207



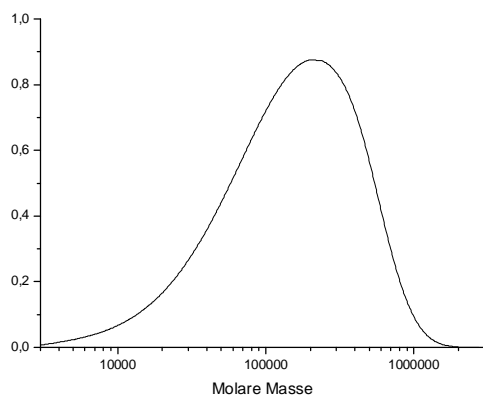
Katalysator	Katalysator-konzentration [mol%]	Lösungsmittel	Monomer-konzentration [M]	Temp. [°C]	Zeit [d]	M _n [10 ³]	M _w /M _n	P _n
Grela	1	1,2,4-Trichlorbenzol	0.2	45	3	26.8	2.4	81



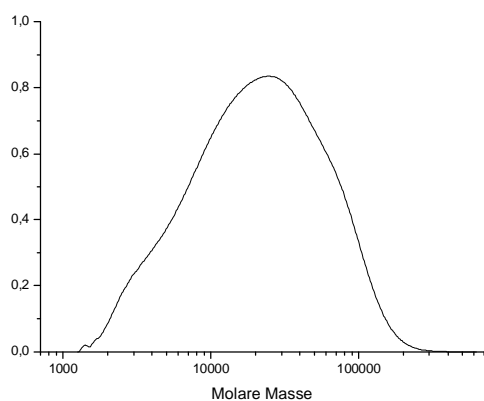
Katalysator	Katalysator-konzentration [mol%]	Lösungsmittel	Monomer-konzentration [M]	Temp. [°C]	Zeit [d]	M _n [10 ³]	M _w /M _n	P _n
Grela	1	1,2,4-Trichlorbenzol	0.2	55	3	44.6	2.6	136



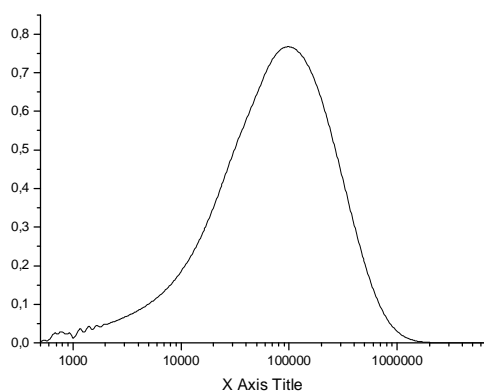
Katalysator	Katalysator-konzentration [mol%]	Lösungsmittel	Monomer-konzentration [M]	Temp. [°C]	Zeit [d]	M _n [10 ³]	M _w /M _n	P _n
Grela	1	1,2,4-Trichlorbenzol	0.2	65	3	55.5	3.0	169



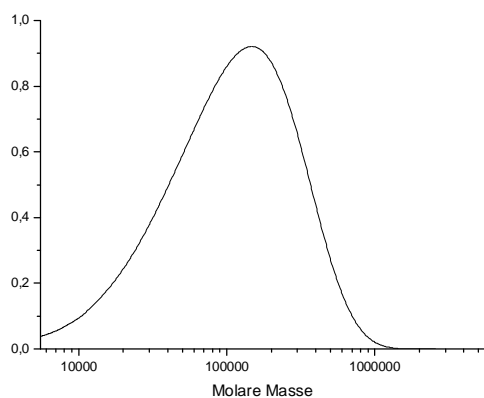
Katalysator	Katalysator-konzentration [mol%]	Lösungsmittel	Monomer-konzentration [M]	Temp. [°C]	Zeit [d]	M _n [10 ³]	M _w /M _n	P _n
Grela	1	1,2,4-Trichlorbenzol	0.2	75	3	74.2	3.0	227



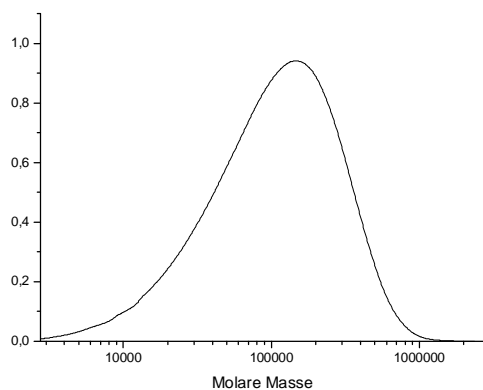
Katalysator	Katalysator-konzentration [mol%]	Lösungsmittel	Monomer-konzentration [M]	Temp. [°C]	Zeit [d]	M _n [10 ³]	M _w /M _n	P _n
Grela	1	4-Chloranisol	0.2	45	3	7.3	3.4	22



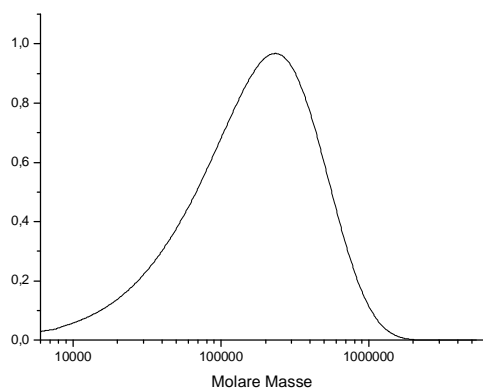
Katalysator	Katalysator-konzentration [mol%]	Lösungsmittel	Monomer-konzentration [M]	Temp. [°C]	Zeit [d]	M _n [10 ³]	M _w /M _n	P _n
Grela	1	4-Chloranisol	0.2	45	3	7.3	3.4	22



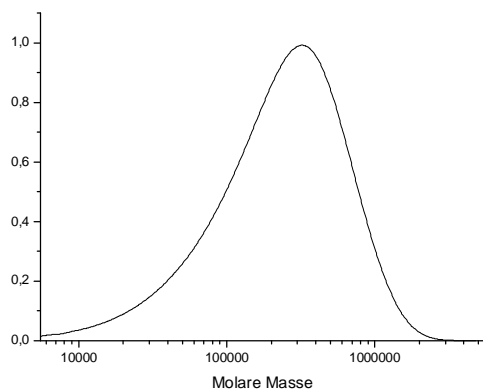
Katalysator	Katalysator-konzentration [mol%]	Lösungsmittel	Monomer-konzentration [M]	Temp. [°C]	Zeit [d]	M _n [10 ³]	M _w /M _n	P _n
Grela	1	1,2-Dichlorbenzol	0.2	45	3	53.8	2.8	165



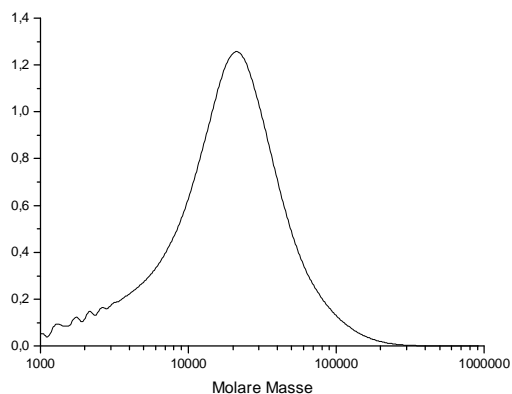
Katalysator	Katalysator-konzentration [mol%]	Lösungsmittel	Monomer-konzentration [M]	Temp. [°C]	Zeit [d]	M _n [10 ³]	M _w /M _n	P _n
Grela	1	1,2-Dichlorbenzol	0.2	55	3	54.7	2.8	167



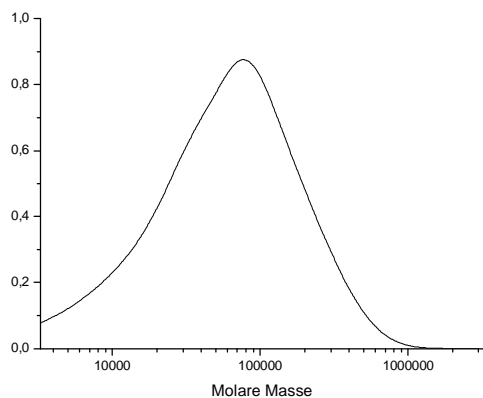
Katalysator	Katalysator-konzentration [mol%]	Lösungsmittel	Monomer-konzentration [M]	Temp. [°C]	Zeit [d]	M _n [10 ³]	M _w /M _n	P _n
Grela	1	1,2-Dichlorbenzol	0.2	65	3	77.9	3.0	240



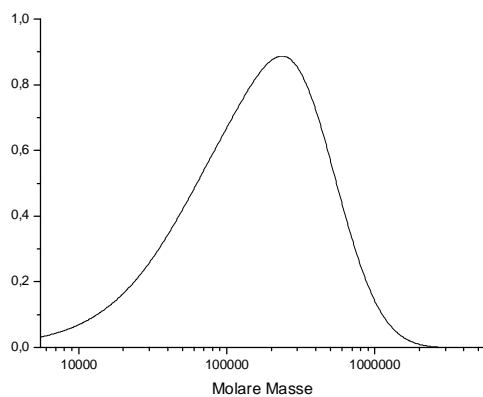
Katalysator	Katalysator-konzentration [mol%]	Lösungsmittel	Monomer-konzentration [M]	Temp. [°C]	Zeit [d]	M _n [10 ³]	M _w /M _n	P _n
Grela	1	1,2-Dichlorbenzol	0.2	75	3	107.3	3.1	330



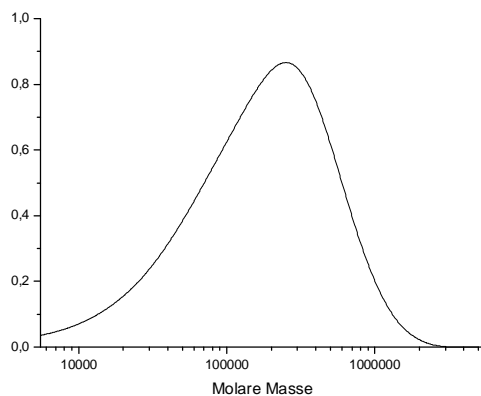
Katalysator	Katalysator-konzentration [mol%]	Lösungsmittel	Monomer-konzentration [M]	Temp. [°C]	Zeit [d]	M _n [10 ³]	M _w /M _n	P _n
IMes-G-II	1	1,2,4-Trichlorbenzol	0.2	45	3	33.7	3.2	104



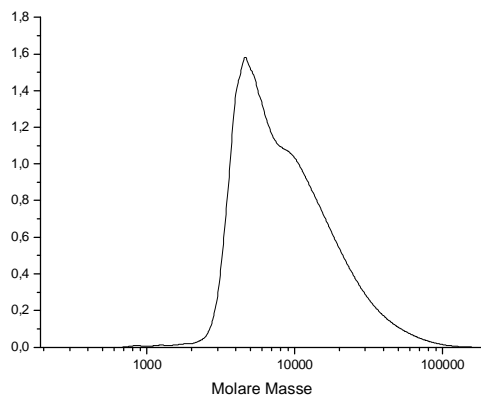
Katalysator	Katalysator-konzentration [mol%]	Lösungsmittel	Monomer-konzentration [M]	Temp. [°C]	Zeit [d]	M _n [10 ³]	M _w /M _n	P _n
IMes-G-II	1	1,2,4-Trichlorbenzol	0.2	55	3	42.2	3.3	129



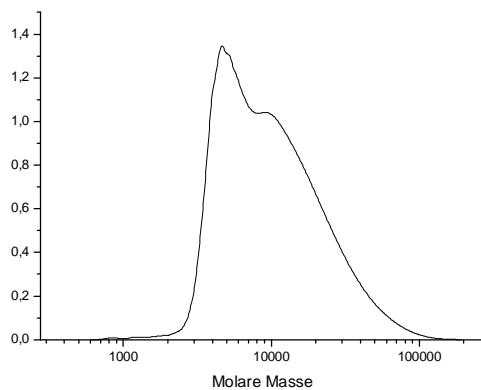
Katalysator	Katalysator-konzentration [mol%]	Lösungsmittel	Monomer-konzentration [M]	Temp. [°C]	Zeit [d]	M _n [10 ³]	M _w /M _n	P _n
IMes-G-II	1	1,2,4-Trichlorbenzol	0.2	65	3	63.9	3.4	196



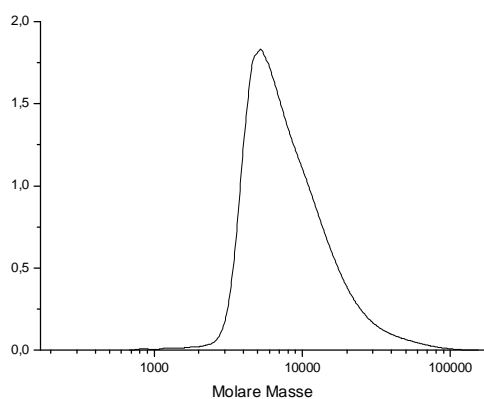
Katalysator	Katalysator-konzentration [mol%]	Lösungsmittel	Monomer-konzentration [M]	Temp. [°C]	Zeit [d]	M _n [10 ³]	M _w /M _n	P _n
IMes-G-II	1	1,2,4-Trichlorbenzol	0.2	75	3	66.5	3.6	204



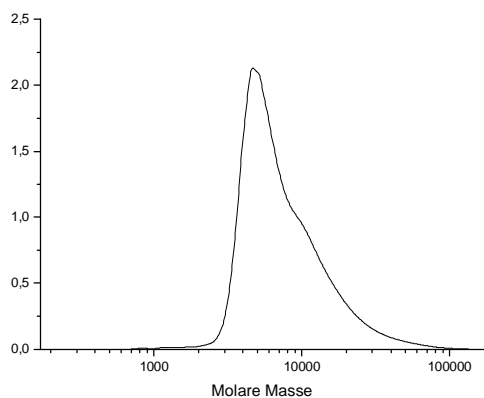
Katalysator	Katalysator-konzentration [mol%]	Lösungsmittel	Monomer-konzentration [M]	Temp. [°C]	Zeit [d]	M _n [10 ³]	M _w /M _n	P _n
IMes-iPr-G-II	1	1,2,4-Trichlorbenzol	0.2	45	3	7.0	1.6	21



Katalysator	Katalysator-konzentration [mol%]	Lösungsmittel	Monomer-konzentration [M]	Temp. [°C]	Zeit [d]	M _n [10 ³]	M _w /M _n	P _n
IMes-iPr-G-II	1	1,2,4-Trichlorbenzol	0.2	55	3	7.5	1.7	23

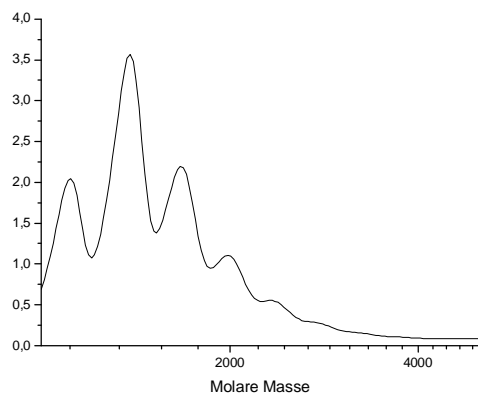


Katalysator	Katalysator-konzentration [mol%]	Lösungsmittel	Monomer-konzentration [M]	Temp. [°C]	Zeit [d]	M _n [10 ³]	M _w /M _n	P _n
IMes- <i>i</i> Pr-G-II	1	1,2,4-Trichlorbenzol	0.2	65	3	6.5	1.4	20

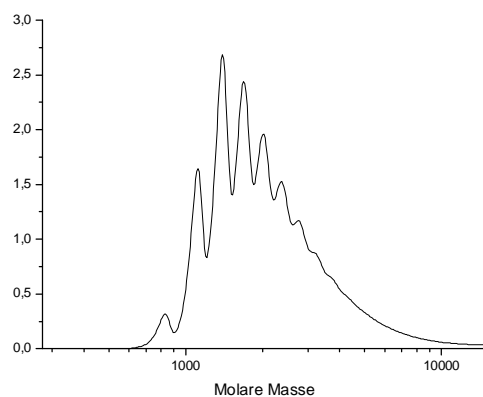


Katalysator	Katalysator-konzentration [mol%]	Lösungsmittel	Monomer-konzentration [M]	Temp. [°C]	Zeit [d]	M _n [10 ³]	M _w /M _n	P _n
IMes- <i>i</i> Pr-G-II	1	1,2,4-Trichlorbenzol	0.2	75	3	6.1	1.4	18

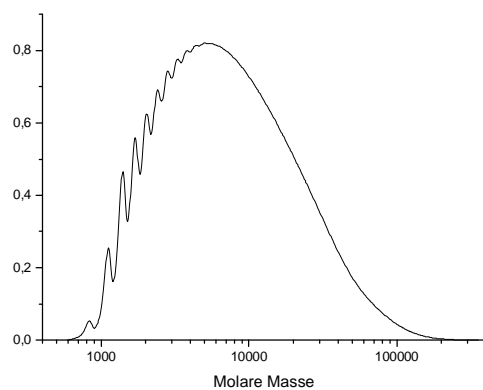
7.2 GPC-Kurven des Polymers Poly[2,5-di(2-ethylhexyloxy)-*p*-phenylen-vinyl] 56



Katalysator	Katalysator-konzentration [mol%]	Lösungsmittel	Monomer-konzentration [M]	Temp. [°C]	Zeit [d]	M _n [10 ³]	M _w /M _n	P _n
Grela	1	1,2,4-Trichlorbenzol	0.2	55	3	1.4	1.2	4

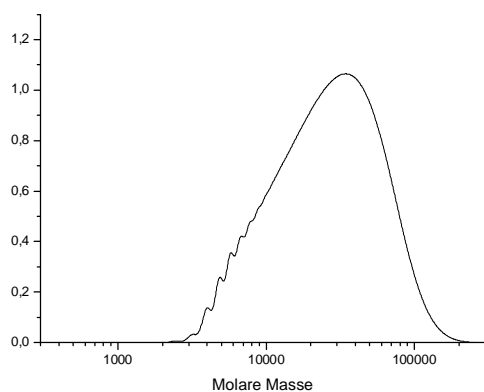


Katalysator	Katalysator-konzentration [mol%]	Lösungsmittel	Monomer-konzentration [M]	Temp. [°C]	Zeit [d]	M _n [10 ³]	M _w /M _n	P _n
Grela	1	1,2,4-Trichlorbenzol	0.2	65	3	1.7	2.5	5

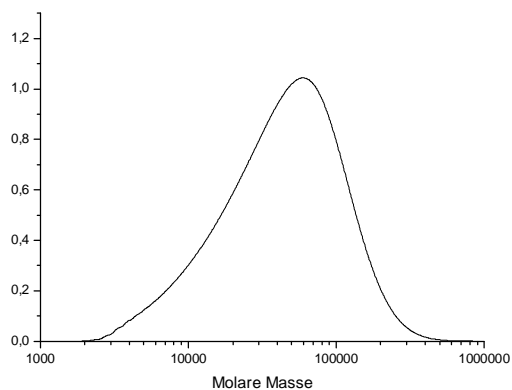


Katalysator	Katalysator-konzentration [mol%]	Lösungsmittel	Monomer-konzentration [M]	Temp. [°C]	Zeit [d]	M _n [10 ³]	M _w /M _n	P _n
Grela	1	1,2,4-Trichlorbenzol	0.2	75	3	3.9	2.6	11

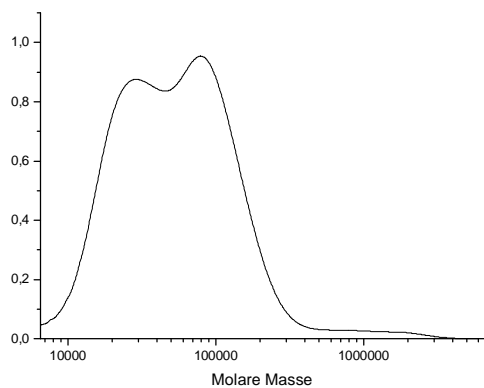
7.3 GPC-Kurven des Poly[9,9-di(2-ethylhexyl)-fluorenyl-2,7-vinyl]s 60



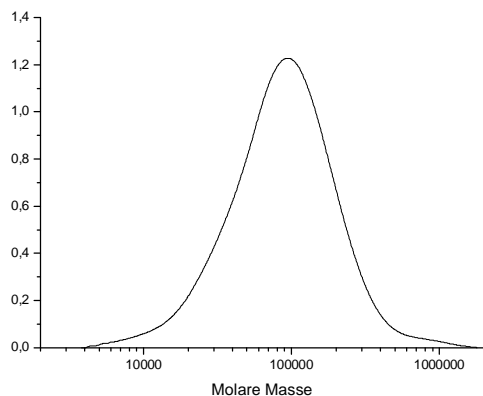
Katalysator	Katalysator-konzentration [mol%]	Lösungsmittel	Monomer-konzentration [M]	Temp. [°C]	Zeit [d]	M _n [10 ³]	M _w /M _n	P _n
Grela	1	1,2,4-Trichlorbenzol	0.20	45	3	17.4	1.9	42



Katalysator	Katalysator-konzentration [mol%]	Lösungsmittel	Monomer-konzentration [M]	Temp. [°C]	Zeit [d]	M _n [10 ³]	M _w /M _n	P _n
Grela	1	1,2,4-Trichlorbenzol	0.10	45	3	25.8	2.3	62

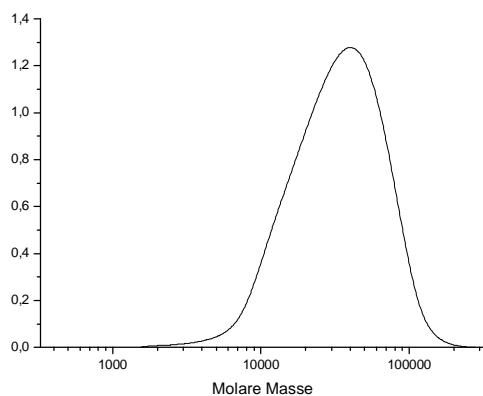


Katalysator	Katalysator-konzentration [mol%]	Lösungsmittel	Monomer-konzentration [M]	Temp. [°C]	Zeit [d]	M _n [10 ³]	M _w /M _n	P _n
Grela	1	1,2,4-Trichlorbenzol	0.05	45	3	34.5	2.7	84



Katalysator	Katalysator-konzentration [mol%]	Lösungsmittel	Monomer-konzentration [M]	Temp. [°C]	Zeit [d]	M _n [10 ³]	M _w /M _n	P _n
Grela	1	1,2,4-Trichlorbenzol	0.05	55	3	73.5	2.7	178

7.4 GPC-Kurve des Ferrocen-Fluorenylvinylen-Copolymers 70



Katalysator	Katalysator-konzentration [mol%]	Lösungsmittel	Monomer-konzentration [M]	Temp. [°C]	Zeit [d]	M _n [10 ³]	M _w /M _n	P _n
Grela	1	1,2,4-Trichlorbenzol	0.5	55	3	25.1	1.6	60

8 Danksagung

Bevor ich an dieser Stelle hunderte Namen aufzähle und somit tausende vergesse, möchte ich einfach all denjenigen danken, die mir geholfen und mich unterstützt haben oder einfach für mich da waren.

Dabei gilt mein besonderer Dank Herrn Prof. Dr. H. Plenio und auch meiner Familie.

Holger Weyhardt
Roßdörfer Straße 52
64287 Darmstadt

Darmstadt, den 11.12.2007

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Holger Weyhardt

Holger Weyhardt
Roßdörfer Straße 52
64287 Darmstadt

Darmstadt, den 11.12.2007

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Holger Weyhardt

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Holger Ekkehard Wilhelm Weyhardt
Geburtsdatum: 27.12.1976
Geburtsort: Offenbach / Main

Schulausbildung

1983 – 1987 Grundschule Buchhügel in Offenbach/Main
1987 – 1989 Förderstufe der Bachschule in Offenbach/Main
1989 – 1996 Gymnasium Leibnizschule in Offenbach/Main
Abschluss: Abitur (1.7)

Studium

10.1996 – 04.1998 Chemie Grundstudium an der TU-Braunschweig
Abschluss: Vordiplom (gut)
10.1998 – 12.2002 Chemie Hauptstudium an der TU-Darmstadt
Abschluss: Diplom (gut)
Thema der Diplomarbeit: Untersuchungen zur Nickel-katalysierten
Heck-Reaktion
04.2003 – 01.2008 Promotion an der TU-Darmstadt
Thema der Promotion: Synthese und Untersuchung konjugierter
metallorganischer Hybridpolymere durch
ADMET-Polymerisation